

3 Experimentelles

3.1 Grundcharakterisierung der untersuchten PE-HD-Werkstoffe und Prüfkörperherstellung

Für die bruchmechanischen Experimente wurden die Polyethylen-Werkstoffe hoher Dichte mit dem Ziel ausgewählt, einerseits eine gleiche mittlere Molmasse bei unterschiedlichen Dichten (d.h. unterschiedlicher Kristallinität) und andererseits bei annähernd gleicher Dichte eine unterschiedliche mittlere Molmasse zu realisieren. Diese Untersuchungen dienen als Grundlage für die Bestimmung einparametrischer Abhängigkeiten zur getrennten Aufklärung der Einflüsse von Molekulargewicht und Kristallinität auf das Zähigkeitsverhalten.

Die untersuchten PE-HD-Werkstoffe und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Werkstoffe mit der gleichen mittleren Molmasse von 220 kg/mol und einer unterschiedlichen Dichte von 934 bis 970 kg/m³ sind mit dem Buchstaben M und den beiden letzten Ziffern der Dichte bezeichnet. Mit dem Buchstaben D und der Angabe des Molekulargewichtes sind die Werkstoffe mit annähernd der gleichen Dichte von etwa 950 kg/m³ und einem unterschiedlichen Gewichtsmittel der mittleren Molmasse von 90 bis 550 kg/mol gekennzeichnet.

Tabelle 3.1: Charakteristische Kenngrößen und mechanische Kennwerte der untersuchten PE-HD-Werkstoffe

PE-HD	ρ [kg/m ³]	M_w [kg/mol]	SCB [Verzw./1000 C-Atome]	T_m [°C]	MFR [g/10 min]	E_t [MPa]	s_y [MPa]
M36	936	220	4-5	115	14	480 [◇]	20 [◇]
M48	948	220	1,8-2,3	115	16	1103	26
M60	960	220	1,5	120	17	1380	31
D90	952	90	2-2,5	122	16,2 [×]	1172	28
D350	942	350	-	117	0,5 [×]	850	22
D360	945	360	2,5-3,5	120	5,8	940	24
D500	955	500	-	123	2,0	1300	29
D550	954	550	0,8-1,3	124	1,3	1250	29

[×] MFR 5 kg/190° C , [◇] $v_T = 500$ mm/min , - keine Angaben

Dabei kann der Werkstoff PE-HD M48 zu der Reihe der PE-HD-D-Werkstoffe gezählt werden genauso wie zu den PE-HD-M-Werkstoffen, da dieser Werkstoff etwa die gleiche Dichte wie die PE-HD-D-Werkstoffe von etwa 950 kg/m^3 besitzt.

Die Angaben zu dem Gewichtsmittel M_w der mittleren Molmasse und die Anzahl der Kurzkettenverzweigungen pro 1000 C-Atome (*SCB*) sind Firmenangaben. Es liegen außer bei PE-HD D90 nach Firmenangaben bei allen Werkstoffen breite Molmassenverteilungen vor.

Die Granulate bzw. Grieße wurden nach der DIN 16770 (Verfahren B) zu Platten der Abmessungen $4 \text{ mm} \times 160 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ verpresst. Bei einer Presstemperatur von 180° C und einem Druck von 80 bar wurde das aufgeschmolzene Material 4 min verpresst und dann bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 15 K/min bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nur PE-HD D90 ließ sich direkt aus dem Granulat verpressen. Die anderen Werkstoffe mussten aufgrund ihrer geringeren Schmelzindizes gegenüber dem leichtfließenden PE-HD D90, der als einziger Werkstoff eine enge Molmassenverteilung aufweist, vorgewalzt werden, um ein homogenes Aufschmelzen in der Presse und damit auch ein lunckerfreies Endgefüge zu garantieren. Bei einer Walztemperatur von 190° C bis 200° C und einer Drehzahl von 30 min^{-1} wurde das Granulat oder der Grieß 3 bis 4 min durch einen Walzspalt von 1 mm zu Walzfellen vorgewalzt. Es wurde je Walzablauf der Schmelzindex der Werkstoffe ermittelt, um Veränderungen durch zu lange mechanisch-thermische Beanspruchung beim Walzen zu erkennen. Wie der Tabelle A3 zu entnehmen ist, verringern sich die Schmelzindices nach dem Walzen nur geringfügig, so dass keine vorschädigende mechanisch-thermische Beanspruchung durch das Walzen vorliegt. PE-HD D350 und D500 wurden als gepresste Platten zur Verfügung gestellt.

Die Dichtemessungen wurde nach ISO 1183-A mit dem Auftriebsverfahren an jeweils 3 Probekörpern durchgeführt. Die DSC-Messungen erfolgten nach DIN 53765 bei einer Heizrate von 10 K/min und einer Einwaage von etwa 11 mg an einem DTA-Messgerät der Fa. Perkin Elmer DSC-2C. Als Schmelztemperatur T_m wurde die extrapolierte Peakanfangstemperatur (T_{SO}^E -Temperatur) des 2. Heizlaufes gewählt.

Der Schmelzindex *MFR* wurde nach ISO 1133 bei 190° C und einer Belastung von 21,6 kg für PE-HD M36, M48, M60, D360 und D550 nach dem Vorwalzen bestimmt. An den gepressten Platten erfolgte die Bestimmung des *MFR*-Wertes für PE-HD D90 bei 190° C und einer Belastung von 5 kg. Die *MFR*-Werte für PE-HD D350 und D500 wurden Datenblättern entnommen.

Die Bestimmung des *E*-Moduls E_t und der Streckgrenze s_y im statischen Zugversuch erfolgte nach ISO 527-1 bei einer Traversengeschwindigkeit v_T von 100 mm/min .

Um den Kristallinitätsbereich zu erweitern, wurden die oben aufgeführten PE-HD-Werkstoffe zusätzlich bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten v_{Ab} abgekühlt, wobei das sonstige Pressregime wie beschrieben beibehalten wurde. Es erfolgte einerseits eine Schnellabschreckung bei 55 K/min und andererseits eine langsame Abkühlung bei 1 K/min. Die abgeschreckten Werkstoffe werden im Folgenden mit PE-HD-K bezeichnet, während den langsam abgekühlten PE-HD-Werkstoffen der Buchstabe L zugefügt wird. In Tabelle 3.2 (S. 49) sind die so hergestellten Platten mit ihren gemessenen Dichten und Schmelztemperaturen aufgeführt. Für die Schmelztemperatur T_m wurde die T_{SO}^E -Temperatur des 1. Heizlaufes der DSC-Messung (siehe Bild A1) verwendet, da hier der Einfluss der Verarbeitung berücksichtigt werden sollte.

Aus den gepressten Platten wurden durch Sägen (3PB-Prüfkörper) und Fräsen (ISO-Zugstab) die Prüfkörper herausgearbeitet und die Kanten entgratet. Durch lichtmikroskopische Untersuchungen wurde ein homogenes Gefüge über der Plattendicke festgestellt. Nur PE-HD D90 weist im Mikrometerbereich des Plattenrandes geringfügige Gefügeänderungen (Sphärolithgröße) über der Plattendicke im Vergleich zu den anderen PE-HD-Werkstoffen auf.

3.1.1 Bestimmung der Kristallinität

Die Kristallinität stellt bei teilkristallinen Kunststoffen einen entscheidenden Parameter der übermolekularen Ebene der Struktur dar. Sie wird durch die vorliegende mittlere Molekülkettenlänge, die Kurz- und Langkettenverzweigungen und die Kristallisationsbedingungen wie Unterkühlung ΔT und Abkühlgeschwindigkeit bestimmt. Sie korreliert mit der Dichte der teilkristallinen Kunststoffe und kann durch Ermittlung des Kristallisationsgrades mittels verschiedener Analyseverfahren charakterisiert werden.

In Tabelle 3.2 sind die ermittelten Kristallisationsgrade für die PE-HD-Werkstoffe aufgeführt. Der Kristallisationsgrad, der sich aus der gemessenen Dichte über Gl. 6 berechnen lässt, ist mit \mathbf{a}_1 bezeichnet.

$$\mathbf{a}_1 = \frac{\varrho - \varrho_a}{\varrho_k - \varrho_a} \cdot \frac{\varrho_k}{\varrho} \cdot 100\% \quad (6)$$

mit: $\varrho_a = 855 \text{ kg/m}^3$ und $\varrho_k = 1000 \text{ kg/m}^3$ für PE [92]

\mathbf{a}_1 - Kristallisationsgrad aus der Dichte berechnet, ϱ - gemessene Dichte, ϱ_k - ideale Dichte der 100% kristallinen Phase, ϱ_a - ideale Dichte der amorphen Phase

Die Werte für die Kristallinität \mathbf{a}_1 , die mit Dichtemessungen ermittelt wurden, befinden sich im Bereich von 58,3 % bis 81,1 % Kristallinität. Der Kristallisationsgrad \mathbf{a}_2 wurde nach Gl. 7 aus

der Schmelzenthalpie ΔH_S ermittelt, die mittels DSC-Messungen bestimmt wurde. Er stellt wie a_1 eine integrale Kenngröße dar, da die Bestimmung an einer Kompaktprobe des Werkstoffes erfolgte. Durch die Messung nach einmaligem Schmelzen im 2. Heizlauf können Verarbeitungseinflüsse auf den Wert der Schmelzenthalpie ausgeschlossen werden. Der Wert ist jedoch, wie bei der Bestimmung der Dichte, stark von der Probekörperentnahme und den Referenzwerten für die 100 % kristalline Phase (ρ_K , ΔH_K) zur Berechnung der Kristallisationsgrade abhängig. Die Probekörper wurden aus der Mitte der gepressten Platten entnommen, die ein nahezu homogenes Gefüge über der Plattendicke und der Plattenfläche aufweisen. Bei der Bestimmung der Kristallinität der K- und L-Werkstoffe wurde die Schmelzenthalpie des 1. Heizlaufes verwendet, um die unterschiedlichen Verarbeitungsbedingungen zu berücksichtigen. Für die Betrachtung aller Werkstoffe, auch der normabgekühlten Werkstoffe (15 K/min), in Abhängigkeit von der Kristallinität a_2 wird in der Arbeit immer die Kristallinität verwendet, die aus dem 1. Heizlauf ermittelt wurde.

$$a_2 = \frac{\Delta H_S}{\Delta H_K} \cdot 100\% \quad (7)$$

mit: $\Delta H_K = 290 \text{ J/g}$ für PE [93]

Eine sehr exakte, lokale Bestimmung des Kristallisationsgrades ist mit Röntgenweitwinkelstreuungsmessungen möglich. Aus den Interferenzpeakflächen im $I-\theta$ -Diagramm der kristallinen Phase im Verhältnis zu der Interferenzfläche des amorphen breiten Spektrums wird die Kristallinität a_3 des Kunststoffes nach Gl. 8 [94] bestimmt.

$$a_3 = \frac{F_{kr}}{F_{kr} + 1,235 \cdot F_{am}} \cdot 100\% \quad (8)$$

Es muss beachtet werden, dass in diesem Wert des Kristallisationsgrades Orientierungszustände und Gitterverzerrungen des Kunststoffes enthalten sind. Der ermittelte Kristallisationsgrad a_3 liegt aus diesem Grund bei höheren Werten als die anderen Kristallisationsgrade. Die Kristallinitäten a_1 bis a_3 steigen, wie zu erwarten, mit zunehmender Dichte für die PE-HD-M-Werkstoffe und für die PE-HD-D-Werkstoffe (siehe Bild A2 u. Bild A3) an. Bei den PE-HD-M-Werkstoffen nehmen mit ansteigender Dichte die Unterschiede zwischen den ermittelten Kristallinitäten a_2 und a_3 ab (Bild A2). Der Anstieg der Kristallinität mit zunehmender Dichte ist bei den PE-HD-D-Werkstoffen geringer als bei den PE-HD-M-Werkstoffen und der Unterschied zwischen den ermittelten Kristallinitäten a_2 und a_3 bleibt über dem untersuchten Dichtebereich konstant (Bild A3).

Tabelle 3.2: Kristallisationsgrade für die PE-HD-Werkstoffe mit unterschiedlichen Analyseverfahren bestimmt

PE-HD	v_{Ab} [K/min]	T_m [° C] <i>1. Heizlauf</i>	ρ [kg/m ³]	a_1 [%]	α_2 [%] <i>1. Heizlauf</i>	α_2 [%] <i>2. Heizlauf</i>	α_3 [%]	
Methode	-	DSC	Dichte	Dichte	DSC	DSC	Röntgen	
<i>PE-HD-M-Werkstoffe</i>	M36K	55	119	934	58,3	53,3	-	61,0
	M36	15	115	936	59,7	54,6	55,8	65,1
	M48K	55	123	947	66,7	64,7	-	76,8
	M48	15	115	948	67,8	64,0	64,8	74,7
	M48L	1	126	954	71,8	71,4	-	76,1
	M60K	55	128	954	71,3	69,8	-	72,5
	M60	15	120	960	76,0	75,1	72,9	79,4
	M60L	1	129	970	81,1	85,4	-	82,4
<i>PE-HD-D-Werkstoffe</i>	D90	15	122	952	70,2	68,7	67,9	75,7
	D350	15	117	942	63,4	64,6	66,5	70,8
	D360K	55	123	940	62,6	60,8	-	73,2
	D360	15	120	945	65,3	60,6	60,1	73,3
	D500	15	123	955	72,3	72,0	74,3	76,8
	D550K	55	127	949	68,2	66,9	-	67,3
	D550	15	124	954	71,6	65,7	68,0	78,0

- Messung nicht relevant, da nur Abkühlgeschwindigkeit variiert

Deutlich wird auch anhand von Tabelle 3.2, dass ein Abschrecken bei 55 K/min Abkühlgeschwindigkeit für a_1 und a_3 zu niedrigeren Kristallinitätswerten führt, während die langsam abgekühlten Werkstoffe ($v_{Ab} = 1$ K/min) eine höhere Kristallinität als die Grundwerkstoffe aufweisen. Für a_2 läßt sich dies nur für die L-Werkstoffe bestätigen, währenddessen die K-Werkstoffe nur bedingt kleinere (M36K, M60K), jedoch auch gleiche (M48K, D360K) oder sogar höhere (D550K) Kristallinitätswerte als die normabgekühlten Werkstoffe im 1. Heizlauf aufweisen.

3.1.2 Charakterisierung der Morphologie

Zur Charakterisierung der übermolekularen Struktur wurden verschiedene experimentelle Untersuchungsmethoden wie Lichtmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung genutzt, um Aussagen zu Sphärolithausbildung, Lamellenanordnung, Lamellendicke und Dicke der amorphen Bereiche treffen zu können.

Durch lichtmikroskopische Untersuchungen an Dünnschnitten von 3 μm bis 5 μm Dicke konnte an den PE-HD-Werkstoffen eine entartete Sphärolithausbildung mit Sphärolithdurchmessern in vier Klassen $< 3 \mu\text{m}$, $< 5 \mu\text{m}$, 5-10 μm und 10-15 μm festgestellt werden. Eine entartete Sphärolithstruktur zeichnet sich durch nicht vollständig ausgebildete Sphärolithe aus. Bei der Kristallisation lagen also viele Keime vor, die sich beim Kristallwachstum gegenseitig behinderten. Die niedrigen Sphärolithgrößen sind für Polyethylen hoher Dichte durchaus typisch. In Bild 3.1 ist mit steigendem Molekulargewicht je ein Werkstoff als Vertreter der vier Klassen dargestellt. PE-HD D90 weist aufgrund seines niedrigeren Molekulargewichtes von 90 kg/mol als einziger Werkstoff eine mittlere Sphärolithgröße von 10-15 μm auf. In die Klasse von 5-10 μm sind PE-HD D360, D350 und M60 einzuordnen, während PE-HD M36, M48 und D500 einen mittleren Sphärolithdurchmesser von $< 5 \mu\text{m}$ besitzen. Der Klasse $< 3 \mu\text{m}$ ist nur PE-HD D550 mit einem höheren Molekulargewicht von 550 kg/mol zuzuordnen. Die mittlere Sphärolithgröße nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht M_w ab. In Betrachtung der Kristallinitätsabhängigkeit läßt sich feststellen, dass PE-HD M36 und M48 etwa die gleiche Sphärolithausbildung besitzen und nur PE-HD M60, mit der höheren Kristallinität der drei M-Werkstoffe, geringfügig größere mittlere Sphärolithdurchmesser aufweist.

Die Lamellenanordnung der untersuchten PE-HD-Werkstoffe besitzt eine sphärolithische bis regellose Anordnung, wie durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen festgestellt werden konnte, wobei auch hier bei kleineren Vergrößerungen kaum gut ausgebildete Sphärolithe und nur sehr kleine Sphärolithe $< 10 \mu\text{m}$ gefunden werden konnten. Es kann daraus geschlussfolgert werden, dass sich die durch die Pressbedingungen erzeugte Morphologie im Übergangsbereich von sphärolithischer Anordnung zu regelloser Lamellenanordnung befindet, was mit den Aussagen zur Molekulargewichtsabhängigkeit und zum Einfluss des Verzweigungsgrades in [10] korreliert. Es konnte mittels dieser TEM-Untersuchungen eine konkrete quantitative Aussage zur kristallinen Phase der teilkristallinen Werkstoffe erfolgen. So wurde aus den TEM-Aufnahmen mittels einer Bildverarbeitungssoftware „AnalysisPro“ die Lamellendicke L_{cTEM} und deren Verteilung bestimmt (Tab. 3.3).

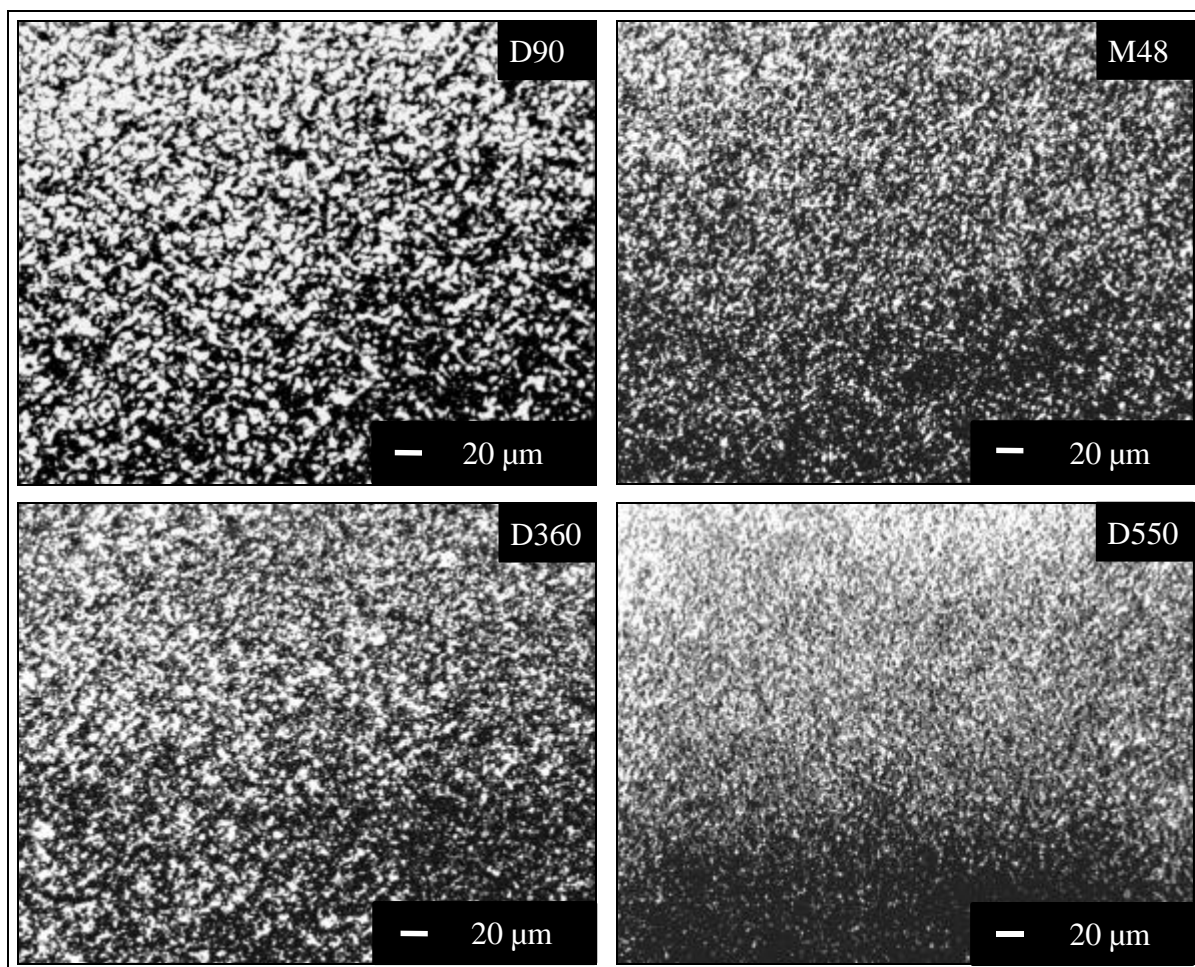


Bild 3.1: Sphärolithausbildung in den PE-HD-Werkstoffen

Die TEM-Aufnahmen der untersuchten PE-HD-Werkstoffe sind im Anhang dargestellt (siehe Bild A4-A13). In Abhängigkeit von der Kristallinität zeigt sich unabhängig vom Molekulargewicht ein sprunghafter Anstieg der Lamellendicke bei etwa 70 % Kristallinität (Tabelle 3.3 und Bild 3.4).

Die Lamellendicke wird nicht vom Molekulargewicht beeinflusst. Zwischen den mittleren und höheren Molekulargewichten konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Lamellendicken festgestellt werden. Sie besitzen eine mittlere Lamellendicke L_{cTEM} von etwa 9,0 nm.

Bei der Lamellenlänge wird anhand der TEM-Aufnahmen im Anhang der Einfluss des Verzweigungsgrades deutlich, wonach der PE-HD-Werkstoff mit den meisten Kurzkettenverzweigungen (4 bis 5 pro 1000 C-Atome PE-HD M36) eine geringere Lamellenlänge aufweist.

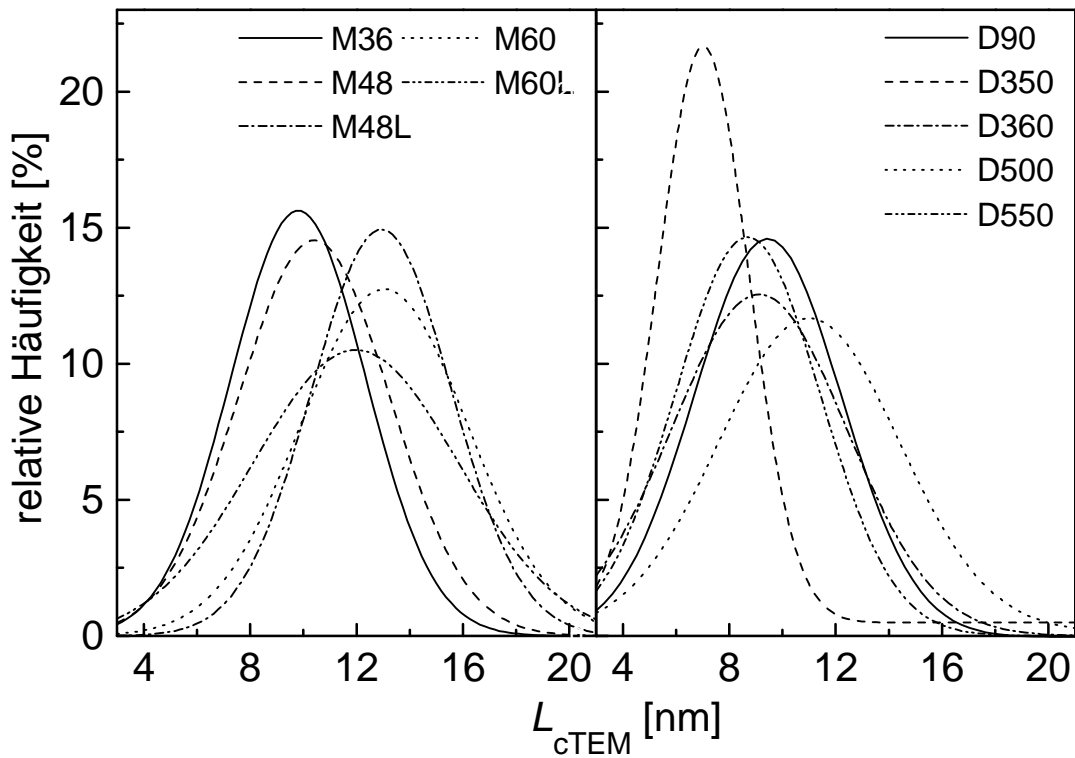
Die Standardabweichungen S der gemessenen mittleren Lamellendicken unterscheiden sich nicht wesentlich (siehe Tabelle 3.3). Bei der Betrachtung der Gauss-Verteilung der gemessenen Lamellendicken (Bild 3.2), bei 300 vermessenen Lamellendicken pro Werkstoff, ergibt sich eine breitere Verteilung bei höheren Kristallinitäten.

Tabelle 3.3: Gemessene Lamellendicke der PE-HD-Werkstoffe

PE-HD	ρ [kg/m ³]	L_{cTEM} [nm]	S [nm]
M36K	934	-	-
M36	936	9,6	2,5
M48K	947	-	-
M48	948	10,1	2,5
M48L	954	12,6	2,1
M60K	954	-	-
M60	960	12,7	3,1
M60L	970	12,0	3,1
D90	952	9,2	2,6
D350	942	7,0	2,1
D360K	940	-	-
D360	945	9,0	2,9
D500	955	11,7	3,1
D550K	949	-	-
D550	954	8,7	2,8

- keine Messungen

Eine Erhöhung der Kristallinität von 75 % auf 85 % bringt keine Erhöhung der Lamellendicke L_{cTEM} mit sich.

Bild 3.2: Gauss-Verteilungen der Lamellendicken L_{cTEM}

Die gemessene Lamellendicke L_{cTEM} steigt mit zunehmender Dichte der PE-HD-Werkstoffe an, wie in Bild 3.3 dargestellt ist.

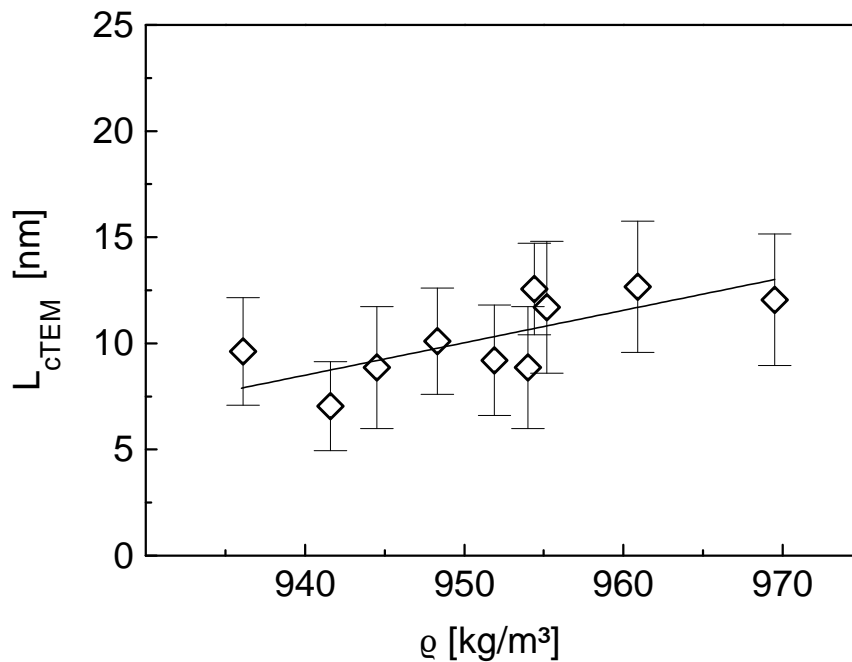


Bild 3.3: Lamellendicke der PE-HD-Werkstoffe in Abhängigkeit von der Dichte

In Abhängigkeit von der Kristallinität zeigen sich zwei Plateaus bei einem Kristallisationsgrad bis etwa 70 % mit einer Lamellendicke von etwa 9 nm und ab 70 % mit einer Lamellendicke von etwa 12 nm, wie in Bild 3.4 ersichtlich wird.

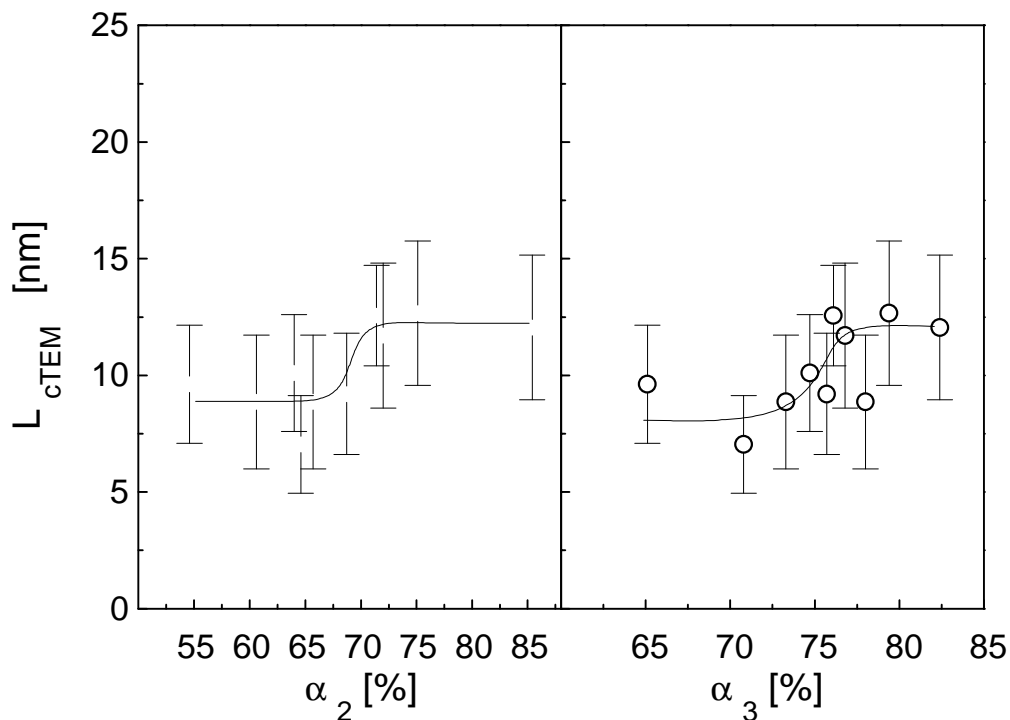


Bild 3.4: Lamellendicke L_{cTEM} der PE-HD-Werkstoffe in Abhängigkeit von den Kristallinitäten α_2 und α_3

Einen weiteren experimentell ermittelten Strukturparameter im Nanometerbereich stellt die durch Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen bestimmte Langperiode L_{Pexp} dar, die in Tabelle 3.4 für die PE-HD-Werkstoffe aufgeführt ist.

Tabelle 3.4: Langperioden L_{Pexp} für die PE-HD-Werkstoffe

PE-HD	ρ [kg/m ³]	L_{Pexp} [nm]
M36K	934	-
M36	936	20,0
M48K	947	22,0
M48	948	23,5
M48L	954	28,5
M60K	954	24,5
M60	960	29,5
M60L	970	35,0
D90	952	23,0
D360K	940	-
D360	945	22,5
D550K	949	-
D550	954	28,5

- keine Messungen

Die Langperiode L_{Pexp} zeigt einen deutlichen Anstieg mit steigender Kristallinität auf (Bild A14). Mit Röntgenweitwinkelstreuungsuntersuchungen konnte festgestellt werden, dass die PE-HD-Platten keine Textur aufweisen. Es stellt sich nur die für das Pressen übliche planare Textur ein, bei der die Netzebenenormale der (110)-Ebene des orthorhombischen Gitters des Polyethylens senkrecht zur Plattenebene steht. Durch den beidseitigen Druck der Pressplatten liegt also die (110)-Ebene parallel zur Plattenebene.

3.1.3 Ermittlung von strukturellen Größen im Nanometerbereich

Zur quantitativen Strukturcharakterisierung wurden des Weiteren Berechnungen der Lamellendicke aus den mit DSC bestimmten T_{SO}^{E} -Schmelztemperaturen (siehe Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2), der Langperioden und der Dicke der amorphen Bereiche sowie der Anzahl an Tie-Molekülen der PE-HD-Werkstoffe herangezogen.

L_{theo} ist der nach Gl. 9 (aus [95]) aus der T_{SO}^{E} -Schmelztemperatur berechnete Wert für die Lamellendicke. Mit Hilfe der Kristallinitäten a_2 , die mit DSC-Messungen ermittelt wurden,

konnten die Dicke der amorphen Bereiche L_{atheo} und die Langperiode L_{Ptheo} in Anlehnung an Gl. 10 und Gl. 11 berechnet werden.

$$L_{\text{ctheo}} = \frac{2 \cdot s_e}{\Delta H_K^\infty \cdot \rho_K} \cdot \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_m} \quad (9)$$

mit $s_e = 91,73 \text{ erg/cm}^2$

$$\Delta H_K^\infty = 70 \text{ cal/g}$$

$$T_m^0 = 414 \text{ K}$$

$$\rho_K = 1,0 \text{ g/cm}^3$$

L_{ctheo} - Lamellendicke, s_e - spezifische Grenzflächenenergie der longitudinalen Grenzschicht, ρ_K - Dichte der kristallinen Phase am Schmelzpunkt, T_m - Schmelztemperatur eines Kristalls mit endlicher Dicke,

ΔH_K^∞ - Schmelzenthalpie des unendlich ausgedehnten Kristalls, T_m^0 - Gleichgewichtsschmelztemperatur

Eine analoge Vorgehensweise wie mit den Ergebnissen der DSC-Untersuchungen (Lamellendicke L_{ctheo} und Kristallisationsgrad a_2) ermöglicht die Berechnung der Langperiode L_{PTeM} und der Dicke der amorphen Bereiche L_{aTeM} aus den an TEM-Aufnahmen vermessenen Lamellendicken L_{cTeM} (aus Tabelle 3.3) und dem Kristallisationsgrad a_2 (aus Tabelle 3.2) sowie die Berechnung der Lamellendicke L_c und der Dicke der amorphen Bereiche L_a aus den röntgenografisch bestimmten Langperioden L_{Pexp} (aus Tabelle 3.4) und dem Kristallisationsgrad a_3 (aus Tabelle 3.2) nach Gl. 10 und 11.

$$L_c = \frac{L_P \cdot a}{100} \quad (10)$$

$$\text{wobei } L_P = L_c + L_a \quad (11)$$

So wurden quantitative Aussagen zu den strukturellen Größen im Nanometerbereich wie Lamellendicke und Dicke der amorphen Bereiche möglich, die je nach Methode auf unterschiedlicher Basis ermittelt wurden.

Die röntgenografisch ermittelte Lamellendicke L_c ist bis auf einen PE-Werkstoff bei einer Kristallinität a_2 von etwa 70 % größer als die Lamellendicken L_{ctheo} und L_{cTeM} . Ebenso verhält es sich für die Langperiode, wobei jedoch im Gegensatz dazu die kalt abgeschreckten PE-HD-K-Werkstoffe größere berechnete Langperioden L_{Ptheo} gegenüber den ermittelten Langperioden L_{Pexp} aufweisen.

Eine andere Abstufung ergibt sich für die Dicke der amorphen Bereiche. Die Dicken der amorphen Bereiche L_{atheo} weisen größere Werte gegenüber den Dicken der amorphen Bereiche L_a und L_{aTeM} auf. Für zwei PE-Werkstoffe bei einer Kristallinität a_2 um die 70 % sind die Dicken der

amorphen Bereiche L_{atheo} kleiner als die Dicken der amorphen Bereiche L_a .

Die aus den mittels DSC bzw. röntgenografisch ermittelten Messgrößen berechneten Strukturparameter zeigen in Abhängigkeit von Kristallinität und Molekulargewicht das gleiche prinzipielle Verhalten (Bild 3.5 und Bild 3.6).

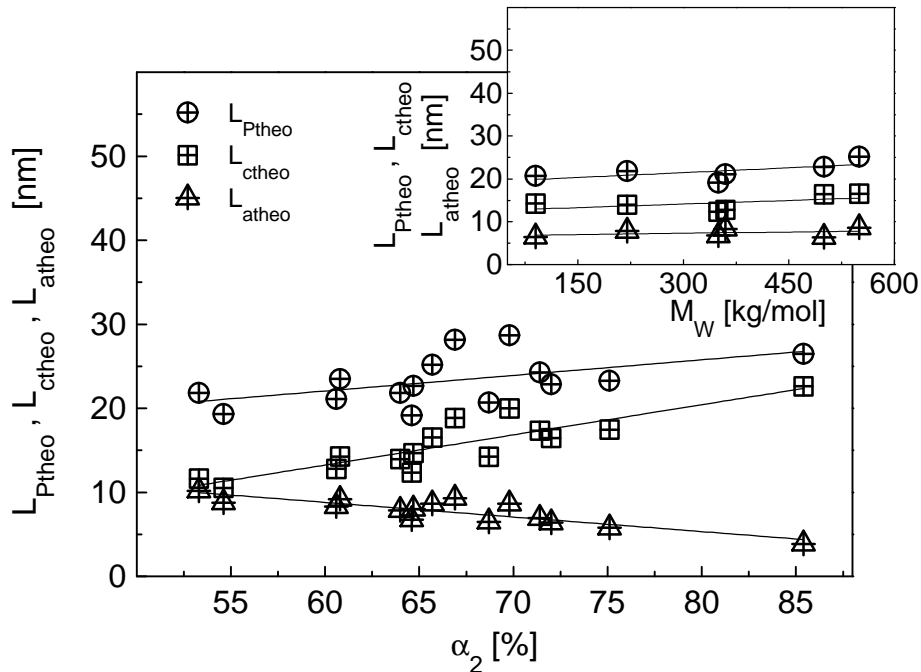


Bild 3.5: Bestimmte Strukturparameter L_{Ptheo} , L_{ctheo} , L_{atheo} in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Kristallinität

Sowohl die Lamellendicken L_{ctheo} , L_c als auch die Langperioden L_{Ptheo} , L_{Pexp} werden mit zunehmender Kristallinität größer, während sie in Abhängigkeit vom Molekulargewicht nur geringfügig ansteigen. Eine Steigerung auf 85 % Kristallinität führt zur deutlichen Vergrößerung der bestimmten Lamellendicken L_{ctheo} und L_c im Vergleich zu der aus den TEM-Aufnahmen ermittelten Lamellendicke L_{cTEM} . Dies wird mit der konkreten Messung des Lamellenkernbereiches an den TEM-Aufnahmen begründet, während bei der röntgenografischen und thermografischen Bestimmung der Lamellenabmessungen die Lamellenkernrandbereiche miteinbezogen werden.

Die Dicken der amorphen Zwischenschicht L_{atheo} , L_a und L_{aTEM} nehmen dagegen mit zunehmender Kristallinität ab und weisen keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht auf, wie aus den Bildern 3.5, 3.6 und 3.7 ersichtlich wird.

Die aus TEM-Aufnahmen ermittelte Langperiode L_{PTEM} bleibt mit zunehmender Kristallinität und zunehmendem Molekulargewicht konstant (Bild 3.7), während die Dicke der amorphen Bereiche L_{aTEM} mit steigender Kristallinität geringfügig abnimmt und die Lamellendicke L_{cTEM} mit

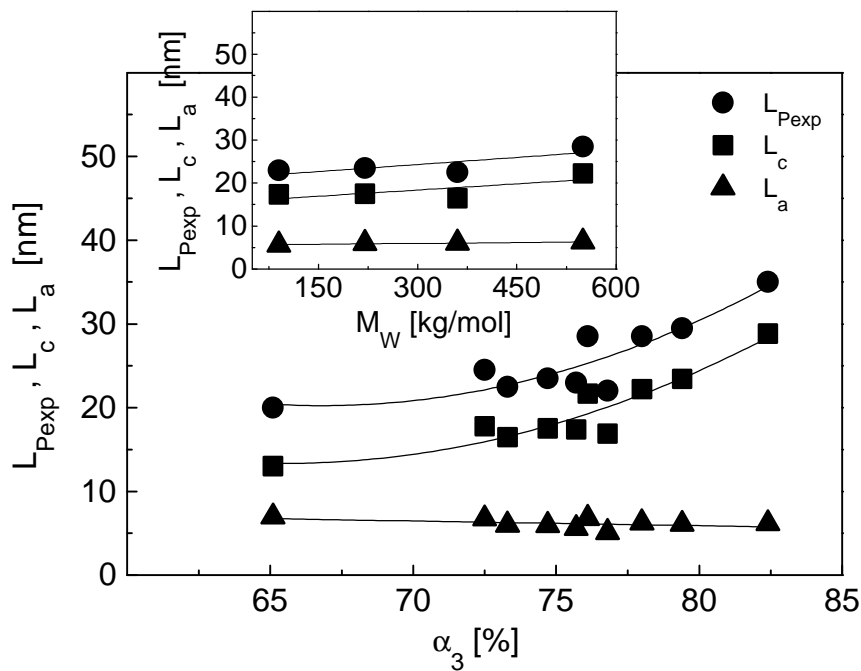


Bild 3.6: Röntgenografisch bestimmte Strukturparameter L_{Pexp} , L_c , L_a in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Kristallinität

zunehmender Kristallinität sprunghaft von 9 auf 12 nm ansteigt. Die bestimmten Strukturparameter L_{PTEM} , L_{cTEM} , L_{aTEM} bleiben mit zunehmendem Molekulargewicht ebenfalls konstant (Bild 3.7).

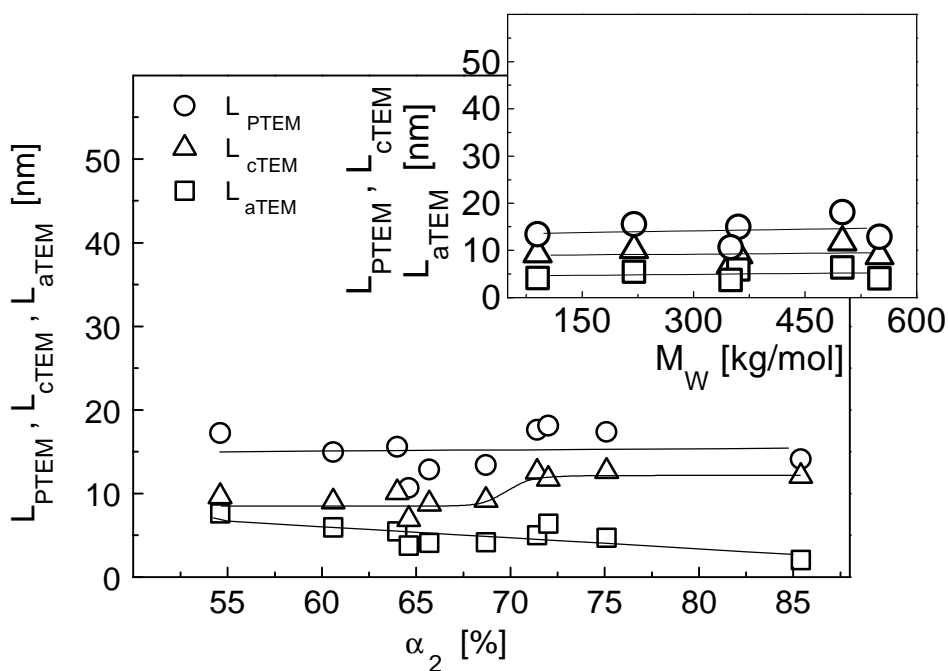


Bild 3.7: Bestimmte Strukturparameter L_{PTEM} , L_{cTEM} , L_{aTEM} in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Kristallinität

Zusammenfassend kann zu den berechneten Strukturgrößen im Nanometerbereich gesagt werden, dass sie vom Molekulargewicht nicht beeinflusst werden, während die Lamellendicke und die Langperiode mit zunehmender Kristallinität deutlich ansteigen und die Dicke der amorphen Bereiche geringfügig absinkt.

Der Unterschied der einerseits nach röntgenografischen und thermografischen Bestimmungsmethoden ermittelten Lamellendicken zu der andererseits an TEM-Aufnahmen bestimmten Lamellendicke veranschaulicht eine Zunahme der Zwischenschicht im Lamellenkernrandgebiet mit steigender Kristallinität.

3.1.4 Berechnung der Tie-Molekül-Dichte

Das mechanische Verhalten von Polyethylen steht nach [96] in Zusammenhang mit der Anzahl der Verbindungsmoleküle zwischen zwei benachbarten kristallinen Phasen. Diese Verbindungsmoleküle werden auch Tie-Moleküle genannt.

Zur Bestimmung der Tie-Molekül-Fraktion können verschiedene Methoden wie Transmissions-elektronenmikroskopie, Neutronenstreuung und Nuklear-Magnetische Resonanz-Spektroskopie verwendet werden. Diese Untersuchungsmethoden sind jedoch zum Teil recht aufwendig und nicht alle für kompakte Kunststoff-Probekörper geeignet. Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung einer Tie-Molekül-Dichte f_T ist die Kalkulation aus der Sprödbrech-Zugfestigkeit über ein Modell von Brown und Ward [36]. Die Empfindlichkeit dieser Methode wird durch die schwierige Unterscheidbarkeit von Werkstoffen mit relativ geringen Differenzen in der Tie-Molekül-Dichte begrenzt [42] und ist bei Polyethylen an die Messung der Zugfestigkeit bei sehr tiefen Temperaturen ($T < -110^\circ \text{C}$) gebunden.

Aus diesen Gründen wurden in der Literatur verschiedene Ansätze zur Berechnung der Tie-Molekül-Fraktion entwickelt. Sie beruhen alle auf einem Modell von Huang und Brown [5] bei dem die Kettendimensionen des Polymers genutzt werden, um die Anzahl der Tie-Moleküle zu ermitteln, die pro Kette gebildet werden können. Nach dieser Theorie ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen P gegeben durch Gl. 12.

$$P = \frac{1}{3} \cdot \frac{L_T \int_0^{\infty} r^2 \cdot e^{-b^2 r^2} dr}{\int_0^{\infty} r^2 \cdot e^{-b^2 r^2} dr} \quad (12)$$

Die Basis dieses Modells stellt Flory's Knäuelmodell dar, wonach die Wahrscheinlichkeit $p(r)$ für das Auftreten eines Kettenendenabstandes r in einer frei gegliederten Kette in der Schmelze

nach Gl. 13 definiert wird:

$$\text{mit } p(r) = d \cdot r^2 \cdot e^{-b^2 r^2} \quad (13)$$

$$\text{wobei } d = \frac{4 \cdot b^3}{\sqrt{\rho}} \quad (14)$$

$$\text{und } b^2 = \frac{3/2}{\bar{r}^2} \quad (15)$$

Der mittlere quadratische Kettenabstand \bar{r}^2 einer frei gegliederten Kette ist in Analogie mit der Brown'schen Bewegungsstatistik proportional dem Produkt aus Quadrat der Kettenlänge l und der Anzahl der Kettenglieder x (Gl. 16).

$$\bar{r}^2 = C \cdot x \cdot l^2 \quad (16)$$

Für Polyethylen beträgt die Bindungslänge l gleich 0,153 nm und die Konstante C hat den Wert 6,8 [97].

Bei den Tie-Molekülen unterscheidet man die Anzahl der Tie-Moleküle T_1 , wobei ein Molekül zwei benachbarte Lamellenblöcke über die amorphe Phase hinweg verbindet, und die Anzahl der Tie-Moleküle T_2 , wobei zwei Moleküle zweier benachbarter Lamellenblöcke eine feste Verschlaufung bilden und so als Tie-Molekül agieren. Die Ansätze zur Kalkulation der Anzahl der Tie-Moleküle unterscheiden sich in den Integrationsgrenzen speziell in der Definition der Mindestkettenlänge zur Bildung eines Tie-Moleküls L_T , ob T_1 oder T_2 und ob eine Wahrscheinlichkeit oder eine Tie-Molekül-Dichte bzw. -Fraktion berechnet wird.

Die Grundannahme für die Tie-Molekül-Kalkulation beruht dabei auf der Aussage, dass sich ein Tie-Molekül dann bilden kann, wenn der Kettenendenabstand eines Moleküls in der Schmelze gleich oder größer dem Abstand zwischen benachbarten Lamellenkristallen ist. Die berechnete absolute Anzahl von Tie-Molekülen ist von dem gewählten kritischen Abstand L_T abhängig. Die Anzahl der Tie-Moleküle nimmt aus diesem Grund mit steigender Langperiode ab und soll hier als qualitativer Vergleich der einzelnen Werkstoffe in Bezug auf ihr Potential, Tie-Moleküle bilden zu können, dienen.

- *Berechnung der Wahrscheinlichkeiten zur Bildung von Tie-Molekülen pro Molekülkette P_1 und P_2*

Nach Huang und Brown [5] wird die Wahrscheinlichkeit zum Auftreten von Tie-Molekülen P_1 nach Gl. 12 bestimmt, wobei für L_T die Gl. 17 gilt.

Zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeit P_2 wurde ebenfalls Gl. 12 verwendet, jedoch nach Hedenqvist [98] für L_T die zweifache Langperiode $2 \cdot L_{pexp}$ eingesetzt.

$$L_T = 2 \cdot L_C + L_a \quad (17)$$

Die Wahrscheinlichkeiten P_1 und P_2 charakterisieren dabei die Anzahl der Tie-Moleküle T_1 , die pro Kette gebildet werden können.

- *Berechnung der Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen für ein Polymer mit Molekulargewichtsverteilung \bar{P}*

Die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen für ein Polymer mit Molekulargewichtsverteilung \bar{P} wird nach Gl. 18 bestimmt [14].

$$\bar{P} = \frac{\int_0^{\infty} n \cdot P dM}{\int_0^{\infty} n dM} \quad (18)$$

P - Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen eines monodispersen Polymers mit der Molekülmasse M , n - Anzahl der Molekülfractionen mit Molekulargewicht M und $M + dM$

Huang und Brown [5] zeigten, dass die Berechnung der Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Tie-Molekülen P mit dem Gewichtsmittel der Molmasse und dem Mittelwert der Langperiode die gleichen Ergebnisse wie die Nutzung der Molekulargewichtsverteilung und der Langperiodenverteilung liefern.

- *Berechnung der Tie-Molekül-Dichten $T_1(M)$, $T_2(M)$ und $T(M_2)$*

Eine Kalkulation der Tie-Molekül-Dichte nehmen Yeh und Runt [42] und auch Strebel [59] vor, wobei sie zusätzlich die Aufspaltung in $T_1(M)$ und $T_2(M)$ durchführen.

Yeh und Runt stellen in [42] fest, dass der Schwerpunktsabstand R_{gr} eines Polymerknäuels in der Schmelze mehr als zweimal so groß wie die Langperiode L_P ($R_{gr} \geq 2 \cdot L_P$) sein muss, damit sich ein Tie-Molekül bilden kann. Aus dieser Bedingung und aus Gl. 19 folgt, dass für die Bildung eines Tie-Moleküls der Kettenendenabstand eines Polymerknäuels $r = 2,45 \cdot L_P$ betragen muss (unterer Grenzwert).

$$R_{gr} = \frac{r}{\sqrt{6}} \quad (19)$$

Auf der Grundlage dieser Festlegung kann die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Tie-Molekülen über die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Kettenendenabstandes $r \geq 2,45 \cdot L_P$ in einer Polymerkette beschrieben werden. Des Weiteren wird wie in Gl. 12, der Faktor $1/3$ eingeführt, der berücksichtigt, dass die zwei anderen Dimensionen (Lamellenlänge und Lamellenbreite) der Lamellenstruktur größer als die Langperiode sind, sowie eine Funktion $I(r, L_P)$, die der

Erhöhung der Wahrscheinlichkeit der Bildung von Tie-Molekülen mit steigendem Schwerpunktsabstand R_{gr} Rechnung trägt, in die Berechnung einbezogen. Wenn bei den durchgeführten Berechnungen der Wert von $I(\bar{r}^2, L_P) < 1$ war, wurde $I(r, L_P)$ nicht in der Gleichung berücksichtigt, d.h. gleich eins gesetzt.

So kann die Tie-Molekül-Dichte $T_1(M)$ in einem monodispersen Polymer mit der Molekülmasse M nach [42] durch Gl. 20 berechnet werden.

$$T_1(M) = \frac{1}{3} \cdot \int_{2,45 \cdot L_P}^{\infty} d \cdot I(r, L_P) \cdot r^2 \cdot e^{-b^2 r^2} dr \quad (20)$$

$$\text{wobei } I(r, L_P) = g\left(\frac{r}{1,22 \cdot L_P} - 1\right) \quad (21)$$

Der zweite Typ von Tie-Molekülen, die verschlauften Tie-Moleküle $T_2(M)$, beeinflusst wie die konventionellen Tie-Moleküle $T_1(M)$ die mechanischen Eigenschaften des Polymers über die Verbindung der Lamellen untereinander. Verschlaufte Moleküle, die als Tie-Moleküle wirken, können auch gebildet werden, wenn der Trägheitsradius der Polymerkette fast gleich der Größe der Langperiode ist. Der kleinste Kettenendenabstand r für die Bildung von verschlauften Tie-Molekülen beträgt $r = 1,22 \cdot L_P$. Die Anzahl der Verschlaufungen pro Kette N nach der Kristallisation muss hierbei mit einbezogen werden und kann nach [42] näherungsweise über das Verhältnis des hydrodynamischen Volumens einer Polymerkette V_M mit der Molekülmasse M zu dem hydrodynamischen Volumen einer Polymerkette V_{Mc} mit kritischer Molekülmasse M_c (siehe Gl. 22) bestimmt werden. Die Tie-Molekül-Dichte der als Verschlaufungen auftretenden Tie-Moleküle $T_2(M)$ wird so nach [42] über Gl. 22 beschrieben.

$$T_2(M) = \int_{1,22 \cdot L_P}^{\infty} d \cdot N \cdot r^2 \cdot e^{-b^2 r^2} dr \quad (22)$$

$$\text{wobei } N = g\left(\frac{V_M}{V_{Mc}}\right) = g\left(\frac{M}{M_c}\right) \quad \text{mit } M_c(\text{von PE})=3,8 \text{ kg/mol} \quad (23)$$

Strebel führt in [59] aus, dass die Betrachtung beider Arten von Tie-Molekülen sinnvoll ist und ihr Einfluss abgewägt werden sollte. Er definiert ebenfalls für die verschlauften Tie-Moleküle ein umfassendes Integral in Gl. 24, in dem der Winkel \mathbf{q} zwischen der Lamelle und den vorstehenden Tie-Molekülen berücksichtigt wird. Die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Tie-Moleküls erhöht sich demnach auch, wenn der Winkel, den Lamelle und das vorstehende Molekül zueinander bilden, größer wird.

$$T_2(M, \text{Strebel}) = \iint d \cdot N \cdot r \cdot e^{-b^2 r^2} \cdot \left(1 - \frac{L_P}{1,33 \cdot r}\right) \cdot f(r, \sin \mathbf{q}) d\mathbf{q} dr \quad (24)$$

Eine Vereinfachung dieser Gl. 24 führt nach Strebel [59] zur Berechnung der Tie-Moleküldichte $T(M_2)$ Gl. 25. Es fließt wie in Gl. 24 zusätzlich zur Definition von $T_2(M)$ in Gl. 22 nach Yeh und Runt [42] ein Faktor ein, der berücksichtigt, dass sich kein Tie-Molekül bilden kann, wenn beide Endpunkte des Moleküls innerhalb der Lamelle liegen.

$$T(M_2) = \int_{1,22 \cdot L_P}^{\infty} d \cdot N \cdot r \cdot \left(1 - \frac{L_P}{1,33 \cdot r}\right) \cdot e^{-b^2 r^2} dr \quad (25)$$

• *Berechnung der Summe der Tie-Molekül-Dichten $T(M)$*

Die Summe der beiden Tie-Molekül-Typen, die gesamte Tie-Moleküldichte $T(M)$, kann aus der Anzahl der Tie-Moleküle pro Polymerkette $T_1(M)$ und aus der Anzahl der verschlauften Tie-Moleküle $T_2(M)$, die nach Yeh nach Gl. 20 und 22 bestimmt wurden, ermittelt werden.

$$T(M) = T_1(M) + T_2(M) \quad (26)$$

In Tabelle A5 (siehe Anhang) sind die für die untersuchten PE-HD-Werkstoffe ermittelten Wahrscheinlichkeiten zur Bildung von Tie-Molekülen und die ermittelten Tie-Moleküldichten aufgeführt. Für alle Berechnungen der Anzahl der Tie-Moleküle wurden dabei die experimentell bestimmte Langperiode $L_{P_{exp}}$ (Tabelle 3.4) und das Gewichtsmittel der Molmasse M_w (Tabelle 3.1) verwendet.

Die Wahrscheinlichkeiten zur Bildung von Tie-Molekülen P_1 und P_2 nach Brown und Hedenqvist sind etwa gleich groß und weisen die selbe Tendenz in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern wie Molekulargewicht M_w , Lamellendicke $L_{c_{TEM}}$ und Kristallinität a_3 auf (Bild 3.8 bis 3.10). Sie beschreiben, wie oben ausgeführt, die Tie-Moleküle, die als Verbindungskette zwischen den kristallinen Bereichen (Lamellen) gebildet werden können.

Die nach Yeh für diese Art von Tie-Molekülen berechnete Tie-Moleküldichte $T_1(M)$ ist niedriger. Dies bedeutet eine geringere Anzahl an Tie-Molekülen, die als Kette zwischen den kristallinen Bereichen auftreten.

Bei den Tie-Molekülen, die als Verschlaufungen gebildet werden, liegt die Tie-Moleküldichte für $T(M_2)$ bei 0,16 bis 1,22, jedoch ist die Tie-Moleküldichte für $T_2(M)$ wesentlich höher bei 11,7 bis 129,7, was auf die unterschiedlichen Berechnungsgrundlagen in Gl. 25 und 22 zurückgeführt werden kann.

Beide weisen des Weiteren bei den verschiedenen Abhängigkeiten von Molekulargewicht, Kristallinität und Lamellendicke die gleiche Tendenz auf (Bild 3.9 bis 3.11).

Die Anzahl der Tie-Moleküle bei den untersuchten PE-HD-Werkstoffen wird zum größeren Anteil von den verschlauften Tie-Molekülen bestimmt.

Für die weiteren Betrachtungen wurde deshalb die Anzahl an verschlachten Tie-Molekülen $T(M_2)$ als charakteristische Anzahl an Tie-Molekülen für die untersuchten PE-HD-Werkstoffe ausgewählt.

In Abhängigkeit vom Molekulargewicht steigen die Anzahl der Tie-Moleküle pro Kette als auch die Anzahl der verschlachten Tie-Moleküle an (Bild 3.8). Die Werte für die Anzahl der Tie-Moleküle pro Kette P_1 , P_2 und $T_1(M)$ nähern sich dabei einem Plateau an. Während die Anzahl der verschlachten Tie-Moleküle, charakterisiert durch $T(M_2)$ und $T_2(M)$, kontinuierlich mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigt.

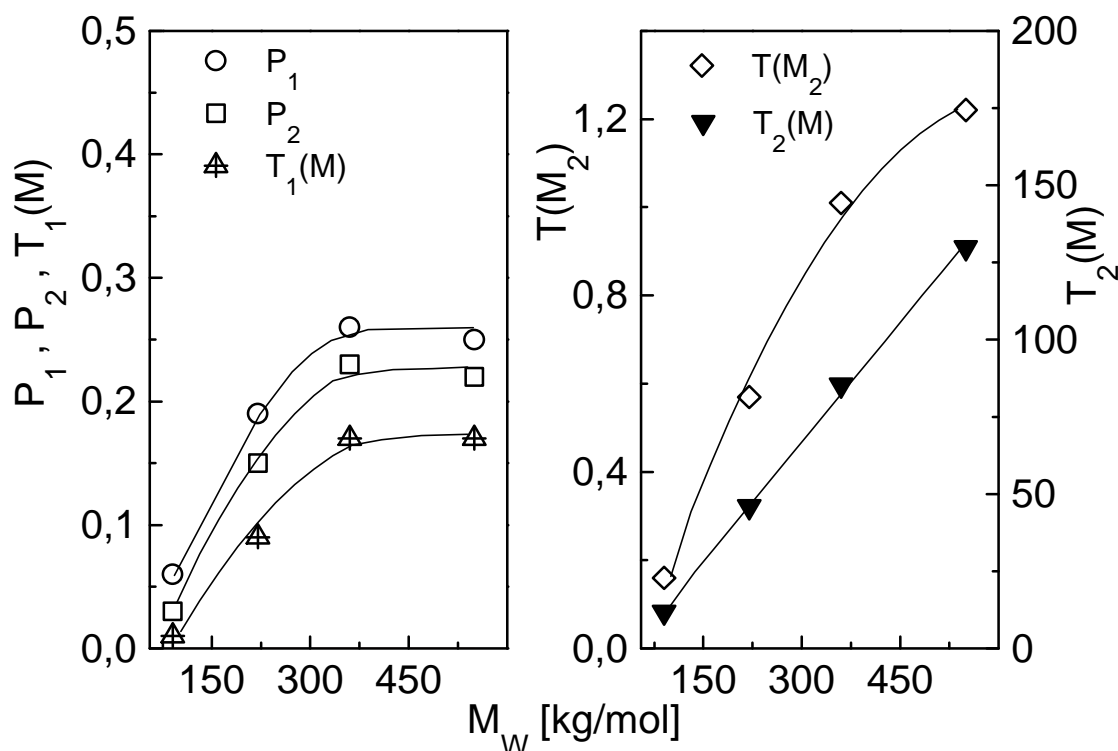
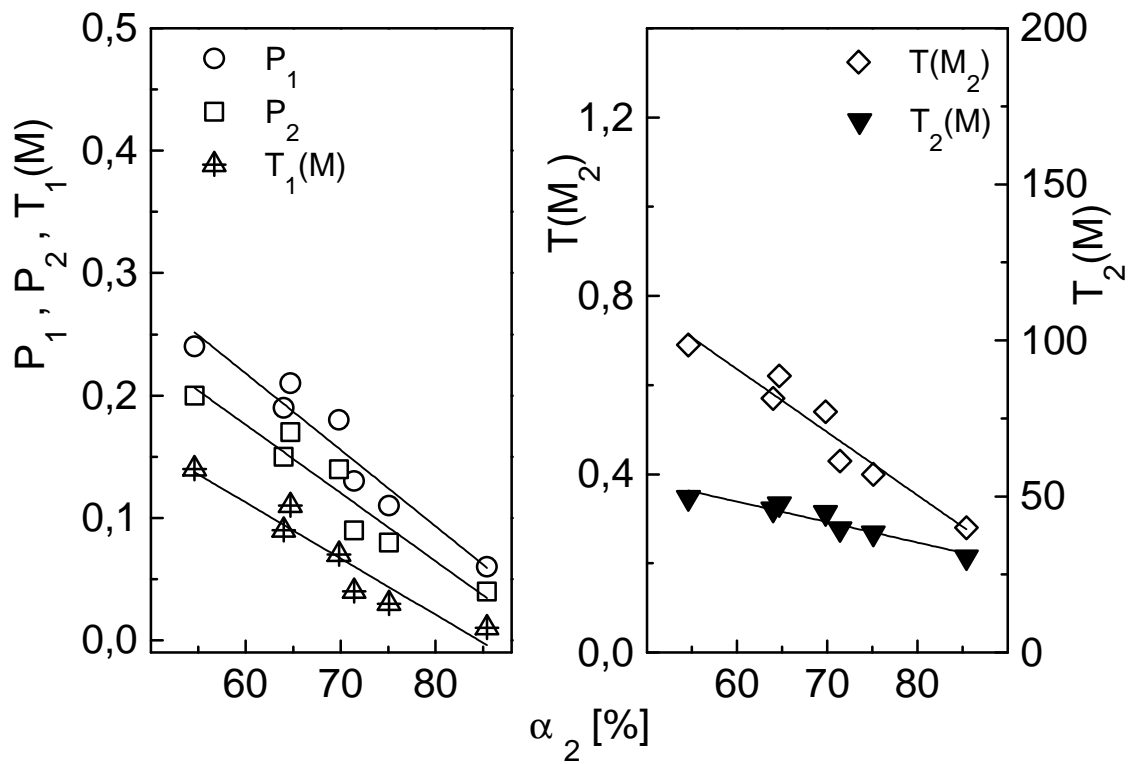
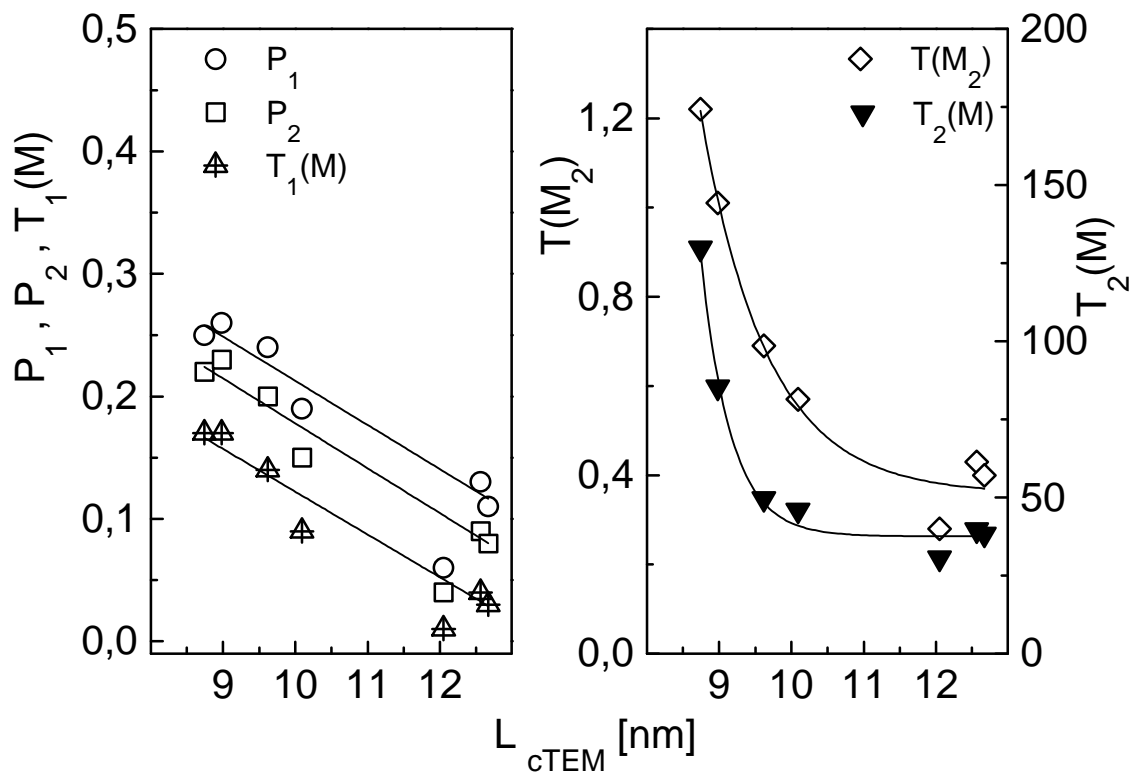


Bild 3.8: Anzahl an Tie-Molekülen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht M_w

Mit zunehmender Kristallinität a_2 wird ein deutlicher, linearer Abfall der Anzahl an Tie-Molekülen für beide Typen an Tie-Molekülen erkennbar (Bild 3.9). Die gewöhnlichen Verbindungsmoleküle nehmen mit ansteigender Kristallinität stärker ab als die verschlachten Tie-Moleküle.

Des Weiteren fallen die Werte für P_1 , P_2 und $T_1(M)$ ebenfalls linear mit steigender Lamellendicke ab (Bild 3.10). Ein exponentieller Abfall in Abhängigkeit von der Lamellendicke ergibt sich für die Anzahl der verschlachten Tie-Moleküle $T_2(M)$ und $T(M_2)$ (Bild 3.11). Diese Art der Tie-Moleküle wird also stark von der Lamellendicke beeinflusst. Mit zunehmender Dicke der amorphen Bereiche nimmt die Anzahl an Tie-Molekülen stark zu, während sich bei der Abhängigkeit von der Langperiode diese beiden Effekte der Lamellendicke und der Dicke der amorphen Bereiche überlagern und zu keinem eindeutigen Zusammenhang führen.

Bild 3.9: Anzahl an Tie-Molekülen in Abhängigkeit von der Kristallinität α_2 Bild 3.10: Anzahl an Tie-Molekülen in Abhängigkeit von der Lamellendicke L_{cTEM}

3.2 Experimentelle Methoden zur Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte

3.2.1 Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch

Zur Prüfung des Werkstoffverhaltens bei praxisrelevanter, schlagartiger Beanspruchung wird in der Werkstoffprüfung neben dem Schlagzugversuch und dem Fallversuch vor allem der Kerbschlagbiegeversuch genutzt. Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch stellt eine erweiterte Form des konventionellen Kerbschlagbiegeversuches nach ISO 179 [99] dar.

Dieser beruht auf dem Prinzip des Kerbschlagbiegeversuches nach Charpy an ungekerbten und gekerbten Prüfkörpern, bei dem die Kennwerte Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit aus der verbrauchten Schlagarbeit bezogen auf die Anfangsquerschnittsfläche des Prüfkörpers bestimmt werden. Bei der Charpy-Prüfung wird der Prüfkörper in einer Anordnung, wie sie der 3-Punkt-Biegebeanspruchung entspricht, durch einen Pendelhammer beansprucht und, wenn er genügend spröde ist, zerbrochen.

Das Bild A15 enthält die schematische Darstellung des für die bruchmechanischen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Messplatzes zur instrumentierten Kerbschlagbiegeprüfung. Durch die apparative Weiterentwicklung der konventionellen Messtechnik mittels der Instrumentierung fanden neben den integralen Energiegrößen wie der Gesamtschlagarbeit die elektronisch registrierten Messgrößen Kraft und Verformung Verwendung. Die mechanischen Werkstoffkennwerte stellen dabei die an ungekerbten Prüfkörpern quasistatisch bei schlagartiger Beanspruchung ermittelten Kennwerte für den E-Modul und die Streckgrenze dar. Durch die Einbeziehung bruchmechanischer Konzepte wird die Bestimmung geometrieunabhängiger bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen aus den charakteristischen Messgrößen der Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme möglich, wie z.B. dem Beginn des instabilen Risswachstums (F_{\max}, f_{\max}) und dem Übergang vom elastischen zum elastisch-plastischen Werkstoffverhalten (F_{gy}, f_{gy}).

Die Aufnahme des Kraftsignals erfolgt über an der Hammerfinne positionierte Halbleiterdehnmessstreifen, die in einer Wheatstone'schen Brückenschaltung angeordnet sind. Die Verstärkung des Signals erfolgt über einen mit integrierten Operationsverstärkern bestückten Kraftverstärker. Das Messsystem ermöglicht die wahlweise Aufzeichnung von Kraft-(F)-Zeit-(t)- und Kraft-(F)-Durchbiegungs-(f)-Diagrammen. Die direkte Messung des Wegsignals erfolgt durch die Verschiebung einer am Pendelhammer befestigten Blende im Strahlengang einer fotooptischen Wegmesseinrichtung.

Die Verstärkung des Signals wird hier durch einen Kompensationsverstärker erzielt. Als Analog-Digital-Wandler dient ein Speicheroszilloskop, über das die Messwerte direkt in die nachgeordnete Aufzeichnungs- und Auswerteeinheit (Computer mit Peripherie) geleitet werden. Das Speicheroszilloskop dient gleichzeitig zur Sichtkontrolle während des Versuches. Zur Auswertung werden die in Bild A15 angegebenen charakteristischen Messgrößen F_{\max} , F_{gy} , f_{\max} und f_{gy} herangezogen.

Es wurde ein Pendelhammer mit 4 J Arbeitsinhalt bei maximaler Fallhöhe mit einer Pendellänge l_H von 0,220 m und einer Hammermasse m_H von 0,955 kg verwendet. Die Stützweite s betrug 40 mm.

Die Kalibrierung des Kraftwertes erfolgt über eine statische Kalibrierung der Dehnmessstreifen mittels eines Blockes zur Aufbringung einer statischen Druckkraft auf die Hammerrückseite gegen einen Stahlprüfkörper der gleichen Abmessungen wie die Kunststoff-Prüfkörper und Messung der Veränderung des Kraft-Zeit-Signals. Die Kalibrierung des Wegsignals wird dynamisch durch freies Durchschwingen des Hammers und Aufnahme des dazugehörigen Weg-Zeit-Signals durchgeführt.

Üblicherweise werden für die Bestimmung der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte 3PB-Prüfkörper mit den Abmessungen Prüfkörperlänge $L = 80$ mm, Prüfkörperbreite $W = 10$ mm, Prüfkörperdicke $B = 4$ mm verwendet.

Als Voraussetzung für eine bruchmechanische Auswertung wird beim instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch mit einer Metallklinge ein scharfer Ausgangsriss mit einem Kerbradius von $0,125 \mu\text{m}$ eingebracht. Dies ist ein weiterer Unterschied zum konventionellen Kerbschlagbiegeversuch, wo V-Kerben mit unterschiedlichen Kerbradien von 0,1 mm bis 1 mm verwendet werden.

3.2.2 Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Risszähigkeiten gegenüber instabiler Rissausbreitung

Die Ermittlung von bruchmechanischen Werkstoffkennwerten als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung zur Quantifizierung des Zähigkeitsverhaltens bei katastrophalem Bruchversagen erfolgte im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch (siehe Bild A15). Die Untersuchungen wurden bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1,5 m/s durchgeführt. An ungekerbten Prüfkörpern wurden der Elastizitätsmodul E_d und die Streckgrenze s_d bei schlagartiger Beanspruchung nach Gl. 27 bzw. 28 bestimmt.

$$E_d = \frac{F_{gy} \cdot s^3}{4 \cdot B \cdot W^3 \cdot f_{gy}} \quad (27)$$

$$s_d = \frac{3 \cdot F_{gy} \cdot s}{2 \cdot B \cdot W^2} \quad (28)$$

F_{gy} - Schlagkraft beim Übergang vom elastischen zum elastisch-plastischen Werkstoffverhalten, f_{gy} - die bei der Kraft F_{gy} auftretende Durchbiegung, B - Prüfkörperdicke, W - Prüfkörperbreite, s - Stützweite

Zur Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte wurden in die Prüfkörper mittels einer Kerbvorrichtung mit einer Metallklinge Kerben mit einer Kerblänge von 2 mm (a/W -Verhältnis = 0,2) eingebracht. Untersuchungen von Lu u.a. [85] an PE und Jungbluth [100] an PVCC zeigten, dass das Eindringen einer Rasierklinge bei definierter Geschwindigkeit zur Kerbeinbringung eine gut reproduzierbare Methode darstellt. Der Rasierklingenkerb überlagert sich bei PE nicht mit dem Schädigungsgebiet des Crazes, der das Bruchverhalten wesentlich bestimmt [85].

Die Messungen wurden nach der Verfahrensweise der „Prozedur zur Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens aus dem Instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch“ [101] durchgeführt. Für die Bestimmung bruchmechanischer Kennwerte ist eine Kontrolle der experimentellen Bedingungen erforderlich [102,103,104]. Zur Gewährleistung eines quasistatischen Spannungszustandes im Prüfkörper muss die Bruchzeit t_B das 2,3 bis 3-fache der Periode der charakteristischen Trägheitsschwingung t betragen.

$$t_B \geq 2,3 \dots 3 \cdot t \quad (29)$$

Eine weitere Verringerung von t_B führt zu auswertemethodischen Problemen und muss vermieden werden. Die Kontrolle der Energieaufnahme erfolgt nach Gl. 30, wobei die vom Pendelhammer für den Bruchvorgang angebotene Schlagenergie A_H größer als das Dreifache der vom Prüfkörper aufgenommenen Energie sein muss.

$$A_H > 3 \cdot A_G \quad (30)$$

Des Weiteren sollte der Aufschlagimpuls F_1 im Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramm kleiner als die maximale Schlagkraft F_{max} sein (Gl. 31).

$$F_1 < F_{max} \quad (31)$$

Die im instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch auftretenden Formen von registrierten Diagrammen lassen sich in drei typische Grundformen (Bild 3.11) einteilen. Die Form der Diagramme ist neben der Werkstoffstruktur auch von den Beanspruchungsbedingungen wie a/W -Verhältnis, Prüfgeschwindigkeit und Temperatur abhängig. Sie geben eine qualitative Beschreibung des Verformungsverhaltens des Werkstoffes wieder. Diagrammform I repräsentiert

elastisches Werkstoffverhalten, Form II elastisch-plastisches Werkstoffverhalten und bei Form III liegt ausgeprägtes stabiles Risswachstum vor. Bei Auftreten einer Rissverzögerungsenergie A_R kann man in drei weitere Diagrammformen Ia, IIa und IIIa unterscheiden. Bei den Formen III und IIIa tritt eine Kraft F_F nach dem Kraftmaximum F_{\max} auf, bei der das instabile Risswachstum eintritt. Das Einsetzen des instabilen Risswachstums beim Kraftmaximum ist für die Diagrammformen I, Ia, II und IIa charakteristisch. Das instabile Risswachstum ist in allen Diagrammformen durch einen Steilabfall der Kraft bei gleichbleibender Verformung gekennzeichnet.

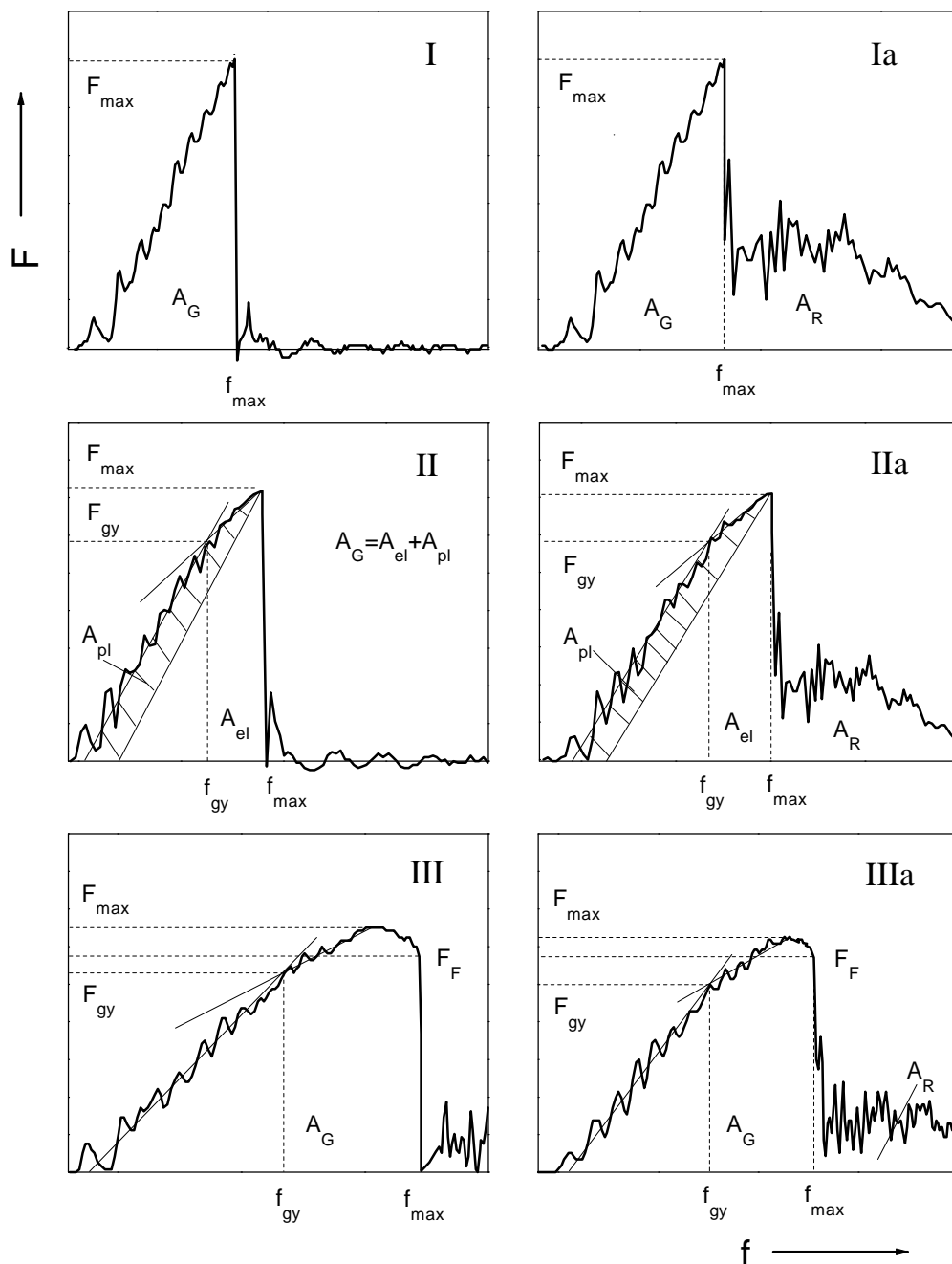


Bild 3.11: Einteilung der Diagrammformen von Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagrammen

Das Auftreten der Rissverzögerungsenergie A_R ist nicht ausschließlich auf das werkstoffspezifische Verhalten zurückzuführen, sondern von den Prüfbedingungen abhängig und besonders für zähe Werkstoffe wie Polyethylen als charakteristische, aber geometrieabhängige Kenngröße anzusehen. Die Rissverzögerungsenergie stellt einen empfindlichen Indikator für die Widerspiegelung des verformungsbestimmten und energiebestimmten Bruchverhaltens dar [104]. Unter dem Aspekt der vollständigen Ausnutzung der Werkstoffeigenschaften, aber auch unter dem Gesichtspunkt der Erfüllung der hohen Anforderungen an die Sicherheit und Zuverlässigkeit von Konstruktionen, hat die Kenntnis der Rissverzögerungsenergie eine außerordentliche praktische Bedeutung.

Die Auswertung der Diagrammgrundform I erfolgt nach dem LEBM-Konzept. Als Kenngrößen werden die Bruchzähigkeit K und die Energiefreisetzungsrate G verwendet. Für die Diagrammgrundform II können das LEBM-Konzept mit Kleinbereichsfließen durch Vermessung des Bruchspiegels a_S , der das stabile Risswachstum auf der Bruchfläche charakterisiert, oder die Konzepte der Fließbruchmechanik, wie das J-Integral- oder das COD-Konzept, für die Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen genutzt werden. Als Kenngrößen dienen die Bruchzähigkeit K , das J-Integral und die Rissöffnungsverschiebung d . Bei ausgeprägtem stabilem Risswachstum wird das Risswiderstandskonzept der Fließbruchmechanik zur Auswertung der Diagrammgrundform III angewendet. Der Belastungsparameter der Risswiderstandskurve kann die Bruchzähigkeit K , das J-Integral oder die Rissöffnungsverschiebung d sein.

Das J-Integral beschreibt das Spannungs-Dehnungs-Feld vor der Rissspitze durch ein weg-unabhängiges Linienintegral. Dieses Linienintegral verläuft im elastisch deformierten Bereich und umschließt den plastisch deformierten Bereich vor der Rissspitze. Rice definierte zur Ableitung eines experimentell überprüfbaren Bruchkriteriums das J-Integral als Änderung der potentiellen Energie bei der Rissausbreitung [105]. Das J-Integral wird also als Änderung der Verformungsenergie \mathcal{U} bei einer Zunahme der Risslänge um \mathcal{A} aufgefasst und kann aufgrund dieser Annahme mit Näherungsformeln berechnet werden. Zur Berechnung des J-Integrals dienen verschiedene Näherungsverfahren, wobei hier das J-Integral nach Sumpter und Turner [106] (Gl. 32) zur Bestimmung des J-Integral-Wertes J^{ST} verwendet wurde. Es werden die elastischen und plastischen Energieanteile der Gesamtenergie A_G , der Energie, die bis zum Kraftmaximum verbraucht wird, und deren unterschiedliche Wichtung berücksichtigt (siehe Bild 3.11II und IIa). Der J-Integral-Wert ist ein energiedeterminierter Kennwert, der sich aus der verbrauchten Schlagenergie berechnet. Durch die Trennung in elastische und plastische Energieanteile und

deren unterschiedliche Bewertung ergibt sich die Möglichkeit einer differenzierten Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens vor allem für Werkstoffe mit größerem plastischen Anteil an der Verformung. Durch die energetische Interpretation, d.h. die Bewertung der Fläche unter der Schlagkraft-Durchbiegungs-Kurve, werden sowohl Kraft- als auch Verformungswerte einbezogen.

$$J_{Qd}^{ST} = \mathbf{h}_{el} \cdot \frac{A_{el}}{B \cdot (W - a)} + \mathbf{h}_{pl} \cdot \frac{A_{pl}}{B \cdot (W - a)} \cdot \frac{W - a_{eff}}{W - a} \quad \text{mit} \quad a_{eff} = a + a_S \quad (32)$$

Mit dem J-Integral-Wert ist sowohl die Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen im Gültigkeitsbereich der LEBM ($J \equiv G$) als auch außerhalb der LEBM als Versagenskriterium für elastisch-plastisches Werkstoffverhalten gegeben.

Die Geometriefunktionen \mathbf{h}_{el} und \mathbf{h}_{pl} werden nach Gl. 33 und 34 berechnet.

$$\mathbf{h}_{el} = \frac{2 \cdot F_{gy} \cdot s^2 \cdot (W - a)}{f_{gy} \cdot E_d \cdot BW^3} f^2(a/W) \cdot (1 - n^2) \quad (33)$$

$$\text{und} \quad \mathbf{h}_{pl} = 2 - \frac{\left(1 - \frac{a}{W}\right) \cdot \left(0,892 - 4,476 \cdot \frac{a}{W}\right)}{1,125 + 0,892 \cdot \frac{a}{W} - 2,238 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^2} \quad (34)$$

Das COD-Konzept der Fließbruchmechanik beruht auf der Annahme, dass bei duktilem Werkstoffverhalten der Bruchvorgang nicht von einer kritischen Spannungsintensität sondern von einer kritischen plastischen Verformung an der Risspitze, der kritischen Rissöffnungsverschiebung, kontrolliert wird. Auf der Grundlage des erweiterten Türangelmodells [107] sind die Rissöffnungsverschiebungen \mathbf{d}_{Qd} (Gl. 35) und \mathbf{d}_{Qdk} (Gl. 36) für einen 3PB-Prüfkörper ermittelbar.

$$\mathbf{d}_{Qd} = \frac{1}{n} \cdot (W - a) \cdot \frac{4f_{max}}{s} \quad \text{und} \quad (35)$$

$$\mathbf{d}_{Qdk} = \frac{1}{n} \cdot (W - a) \cdot \frac{4f_k}{s} \quad \text{mit} \quad f_k = f_{max} - \frac{F_{max} \cdot s^3}{E_d \cdot 4BW^3} \quad (36)$$

Als Rotationsfaktor wurde der für den Moment des Bruches in [104,107] ermittelte Rotationsfaktor $n = 4$ eingesetzt. Bei der Rissöffnungsverschiebung \mathbf{d}_{Qdk} geht nur der durch den Riss verursachte Kerbanteil der Durchbiegung f_k in die Berechnung mit ein. Der Kerbanteil wird berechnet, indem von der maximalen Durchbiegung f_{max} der Biegeanteil der Durchbiegung f_B für den 3PB-Prüfkörper subtrahiert wird. Die Rissöffnungsverschiebung \mathbf{d}_{Qdk} stellt einen empfindlichen Indikator für die Quantifizierung der tatsächlichen Verformung an der Risspitze dar.

Die Rissöffnungsverschiebungen d_{Qd} und d_{Qdk} sind besonders zur Beschreibung von verformungs determinierten Bruchvorgängen geeignet.

Durch die Berücksichtigung des Radius der plastischen Zone bei der Zähigkeitscharakterisierung wird formal der Übergang von der LEBM zur LEBM mit Kleinbereichsfließen vollzogen. Die Ausgangsrisslänge a wird bei der Berechnung durch die mikroskopisch gemessene Länge des stabilen Risswachstums a_S erweitert. Das Konzept der LEBM mit Kleinbereichsfließen wurde zur Ermittlung des Spannungsintensitätsfaktors K_{Qd} nach Gl. 37 herangezogen.

$$K_{Qd} = \frac{F_{\max} \cdot s}{B \cdot W^{3/2}} \cdot f(a_{\text{eff}}/W) \quad (37)$$

Zur Abschätzung der für die Einhaltung des EDZ und damit für die Ermittlung geometrieunabhängiger, bruchmechanischer Werkstoffkennwerte notwendigen Geometriegrößen Mindestprüfkörperdicke B , Kerbtiefe a und Ligamentlänge ($W-a$) gelten die in Gl. 38 bis 43 (siehe Tabelle 3.5) aufgeführten Geometriekriterien.

Obwohl die Geometriefaktoren e , x und b vom Werkstoff und den Beanspruchungsbedingungen abhängig sind, werden sie oftmals als konstant angenommen [108]. So werden für metallische Werkstoffe $\varepsilon = 25$ [70] und $\xi = 50$ [71] festgelegt. Da für Polymerwerkstoffe die experimentelle Ermittlung von x Werte zwischen 10 und 150 und von ε Werte zwischen 7,2 und 1220 ergab [2,109], führt deshalb eine konservative Herangehensweise bei der Berechnung von Mindestprüfkörperdicken aus den Gl. 38, 40 und 42 (siehe Tabelle 3.5) bei polymeren Werkstoffen im Allgemeinen zu einer erheblichen Über- bzw. Unterschätzung von B_{\min} .

Von Grellmann und Seidler werden in [2,3,101,110] empirisch ermittelte Geometriefunktionen (Gl. 39, 41 und 43 siehe Tabelle 3.5) vorgeschlagen, um die aufwendige Bestimmung der Mindestprüfkörperdicke B_{\min} für ein Werkstoffsystem mit unbekannter Mindestprüfkörperdicke zu erübrigen. Eine doppellogarithmische Auftragung der Geometriefaktoren in Abhängigkeit von den bruchmechanischen Werkstoffkennwerten ermöglicht eine Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Geometrie und Kennwert nach Gl. 39, 41 und 43 (siehe Tabelle 3.5). Die ermittelten Geometriefaktoren e , x und b der PE-HD-Werkstoffe und die empirisch ermittelten funktionellen Zusammenhänge zwischen Geometriefaktoren und Werkstoffkennwerten sind im Anhang in den Bildern A16 bis A18 grafisch dargestellt.

Aufgrund von experimentellen Untersuchungen zur Abhängigkeit der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte bei schlagartiger Beanspruchung von der Prüfkörpergeometrie kann für 3PB-Prüfkörper festgestellt werden, dass für eine Prüfkörperdicke $B \geq 4$ mm für die meisten Thermoplaste geometrieunabhängige Werkstoffkennwerte ermittelt werden können [2,3,100,111].

Tabelle 3.5: Geometriekriterien der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte

Bruchmechanischer Kennwert	Geometriekriterium	Gl.	Empirisch ermittelter, funktioneller Zusammenhang	Gl.
J_{Id}	$B; a; (W - a) \geq \mathbf{e} \cdot \frac{J_{Id}}{\mathbf{s}_d}$	(38)	$\mathbf{e} = 224 \cdot J_{Id}^{-0,94}$	(39)
\mathbf{d}_{Id} bzw. \mathbf{d}_{Idk}	$B; a; (W - a) \geq \mathbf{x} \cdot \mathbf{d}_{Id}$ bzw. $B; a; (W - a) \geq \mathbf{x} \cdot \mathbf{d}_{Idk}$	(40)	$\mathbf{x} = 3,6 \cdot \mathbf{d}_{Idk}^{-0,83}$	(41)
K_{Id}	$B; a; (W - a) \geq \mathbf{b} \cdot \left(\frac{K_{Id}}{\mathbf{s}_d} \right)^2$	(42)	$\mathbf{b} = 3466 \cdot K_{Id}^{-1,73}$	(43)

Zur Bewertung des Bruch- und Verformungsverhaltens können auch geometrieabhängige Kenngrößen, die sich aus den verbrauchten Energiewerten wie A_G , A_{pl} , A_R und A_{tot} berechnen lassen, genutzt werden.

Die im Prüfkörper dissipierte Energie A_{diss} kann aus der Summe der im Prüfkörper verbrauchten plastischen Energie A_{pl} und der nach dem Kraftmaximum im Prüfkörper dissipierten Energie, der Rissverzögerungsenergie A_R , bestimmt werden (Gl. 44). Die im Prüfkörper dissipierte plastische Energie A_{pl} kann aus der Gesamtenergie A_G abzüglich der elastischen Energie A_{el} , die sich über die Verschiebung des elastischen Anstieges im Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramm ermitteln lässt, berechnet werden (siehe Bild 3.11II). Die ermittelten Energien des Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagrammes und auch die ermittelten E-Moduli und Streckgrenzen bei Schlagbeanspruchung sind geometrieabhängige Größen. Sie sind nur unter speziellen Voraussetzungen mit anderen Untersuchungen vergleichbar und können nur eine qualitative Korrelation zu strukturellen Kenngrößen herstellen.

$$A_{diss} = A_{pl} + A_R \quad (44)$$

Dies gilt ebenfalls für den Duktilitäts-Index $D.I.$ (Gl. 45) und das Duktilitäts-Verhältnis $D.R.$ (Gl. 46), die die Duktilität des Kunststoffes als das Verhältnis der Rissverzögerungsenergie A_R zu der Gesamt- (A_G) oder totalen Energie (A_{tot}) charakterisieren (siehe Bild 3.11).

$$D.I. = \frac{A_R}{A_{tot}} \quad (45)$$

$$D.R. = \frac{A_R}{A_G} \quad (46)$$

Bei sehr zähen Werkstoffen nähert sich der Duktilitäts-Index $D.I.$ dem Wert 1 an und das Duktilitäts-Verhältnis $D.R$ wird unendlich..

3.2.3 Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Risszähigkeiten gegenüber stabiler Rissausbreitung

Bei Auftreten von dominant stabilem Risswachstum und großen Rissverzögerungsenergien muss der Übergang zur Bestimmung der bruchmechanischen Kennwerte als Widerstand gegenüber stabiler Rissausbreitung erfolgen. Zur Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens bei stabiler Rissausbreitung wurde eine modifizierte Variante des instrumentierten Kerbschlagbiegeversuches verwendet. Die Realisierung der unterschiedlichen reproduzierbaren Rissverlängerungen Δa in Mehrprobentechnik erfolgte durch die Stopp-Block-Methode [101,112,113]. Dabei erfolgt die Einstellung der stabilen Rissverlängerung Δa durch eine definierte Durchbiegungsbegrenzung. Die Prüfgeschwindigkeit, die Stützweite und die Prüfkörperabmessungen ändern sich bei dieser Methode gegenüber der Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Risszähigkeiten bei instabiler Rissausbreitung nicht.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Stopp-Block-Einrichtung für ein Pendelschlagwerk mit 4 J Arbeitsinhalt bei maximaler Fallhöhe, wie in Bild A19 dargestellt, besitzt eine Auffangvorrichtung für den Pendelhammer, die sich hinter dem Prüfkörper befindet. Die Verwendung dieser Vorrichtung ermöglicht die messtechnische Erfassung der Kraftsignale ohne zusätzliche Störschwingungen und reduziert die mechanische Beanspruchung der Hammerfinne [113]. In [114] wird festgestellt, dass die Kombination von Mehrprobentechnik und Stopp-Block-Methode eine praktikable Lösung zur Ermittlung von Risswiderstandskurven darstellt.

Die Registrierung der Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagramme erfolgt wie bei der Prüfanordnung zur Ermittlung von Kennwerten als Widerstand gegenüber instabiler Rissausbreitung. Gemessen wird dabei bis $F \leq F_{\max}$ des vorab ohne Block registrierten Schlagkraft-Durchbiegungs-Diagrammes. Die Messungen wurden bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1,5 m/s und einem Risslängen/Prüfkörperbreiten-Verhältnis von $a/W = 0,45$ durchgeführt. Zur Begünstigung des stabilen Risswachstums und zur Erfüllung der Geometriebedingungen ist nach ASTM 813 [70] ein a/W -Verhältnis von 0,45 bis 0,55 vorgeschrieben. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde ein a/W -Verhältnis von 0,45 unter Berücksichtigung der Ergebnisse in [115] gewählt.

Die Kerbung erfolgte, indem zunächst ein U-Kerb von 1,3 mm Tiefe in die Prüfkörper eingefräst wurde und dann mit einer Metallklinge 3,2 mm tief gekerbt wurde. Das Verhältnis von U-Kerb und Metallklingenkerb wurde nach [100] so gewählt, dass keine Beeinflussung des Spannungsfeldes vor der Risspitze durch den U-Kerb erfolgte. Der vorgeschlagene Winkel zwischen Metallklingenkerbende und U-Kerbbreite von $\leq 30^\circ$ konnte eingehalten werden, da sich Polyethylen problemlos bis 3,2 mm Kerben lässt, ohne dass das Gebiet vor der Risspitze durch das

Kerben vorgeschädigt wird. FEM-Berechnungen zum Einfluss der Verhältnisse von U-Kerbreite (hier 2 mm) zu U-Kerblänge auf das Spannungsverhalten vor der Rissspitze für elastisches und elastisch-plastisches Verhalten bestätigen, dass ab einer U-Kerbtiefe von 1,3 mm das Spannungsverhalten vor der Rissspitze kaum beeinflusst wird und die Spannung am U-Kerb nicht zu groß wird (siehe Bild A20).

Die Prüfkörper werden nach dem Versuch bei tiefen Temperaturen und/oder hohen Prüfungsgeschwindigkeiten getrennt, um den Bereich des stabilen Risswachstums zu markieren. Nach Ermittlung der stabilen Rissverlängerung Δa mit einem Lichtmikroskop kann der gewählte Belastungsparameter z.B. der J-Integral-Wert oder die kritische Rissöffnungsverschiebung in Abhängigkeit von der Rissverlängerung aufgetragen werden und man erhält als Ergebnis die Risswiderstandskurve (R-Kurve oder J-R-Kurve bzw. d -R-Kurve). Eine Risswiderstandskurve zur Ermittlung von Werkstoffkennwerten als Risszähigkeit gegenüber stabiler Rissausbreitung kann für Werkstoffe mit plastischem Anteil an der Verformung und mit dominant stabilem Risswachstum bestimmt werden (Diagrammgrundform II und III in Bild 3.11). Zur Ermittlung des Belastungsparameters der Risswiderstandskurve wurden folgende Gleichungen für die Bestimmung des J-Integral-Wertes verwendet.

$$J_d = h_{el} \cdot \frac{A_{el}}{B \cdot (W - a)} + h_{pl} \cdot \frac{A_{pl}}{B \cdot (W - a)} \cdot \left\{ 1 - \frac{(0,75 h_{el} - 1) \cdot D a}{(W - a)} \right\} \quad (47)$$

$$\text{wobei } h_{el} = 0,5 + 5,5 \cdot (a / W) - 5 \cdot (a / W)^2 \quad (48)$$

Die Ermittlung der Geometriefunktion h_{pl} erfolgte nach Gl. 34. Die Ermittlung der kritischen Rissöffnungsverschiebungen d_d und d_{dk} erfolgt nach Gl. 35 und Gl. 36.

3.2.4 Auswerteprozedur zur Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte als Risszähigkeiten gegenüber stabiler Rissausbreitung

Die Risswiderstandskurve besteht aus dem Rissabstumpfungsbereich, der durch die Rissabstumpfunggerade (Blunting-line) beschrieben werden kann, und der Rissausbreitungskurve, die den Risswiderstand bei stabiler Rissausbreitung widerspiegelt. Für die Interpretation der Risswiderstandskurven von Kunststoffen gibt es zur Zeit noch keinen gültigen Standard nur ein innerhalb der ESIS TC4 Gruppe „Polymers and Composites“ entwickeltes Testprotokoll.

Die Auswertung der Risswiderstandskurven erfolgte nach dem in [101] angegebenen

Auswerteformalismus, der in Anlehnung an das ESIS TC4 Testprotokoll „A Testing Protocol for Conducting *J*-Crack Growth Resistance Curve Tests on Plastics“ [73] erstellt wurde.

Anhand der Risswiderstandskurve können verschiedene bruchmechanische Werkstoffkennwerte ermittelt werden, wie beispielhaft für den Belastungsparameter *J*-Integral in Bild 3.12 dargestellt ist. Prinzipiell wurden die Risswiderstandskurven für den Belastungsparameter Rissöffnungsverschiebung d_{dk} in gleicher Weise ausgewertet.

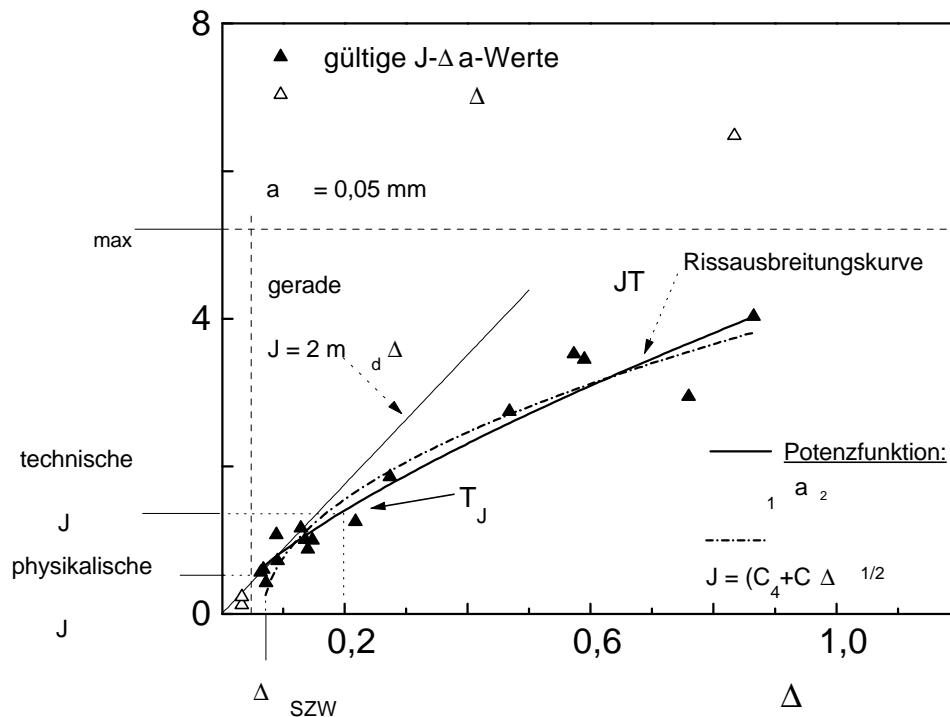


Bild 3.12: Beispiel für eine Risswiderstandskurve und die an ihr ermittelten bruchmechanischen Werkstoffkennwerte (PE-HD D360)

Die Ermittlung der Rissinitiiierungswerte erfolgte in Anlehnung an die ESIS TC 4, wonach für die Gültigkeit von *J*-kontrolliertem Risswachstum folgende Gültigkeitsbedingungen in [101] aufgestellt werden.

Gültigkeitsbedingungen:

1. minimale Gültigkeitsgrenze für die Rissverlängerung von

$$\Delta \geq 0,05$$

$$J(\Delta a) = C_1 \cdot \Delta a^{C_2} \quad \text{bzw.}$$

$$J(\Delta a) = C_1 \cdot (C_3 + \Delta a)^{C_2}$$

(49)

$$\begin{aligned} \text{analog dazu } \mathbf{d}(\Delta a) &= C_6 \cdot \Delta a^{C_7} \quad \text{bzw.} \\ \mathbf{d}(\Delta a) &= C_6 \cdot (C_8 + \Delta a)^{C_7} \end{aligned} \quad (50)$$

3. Gültigkeitsgrenze für den J -Integral-Wert, der sich aus Gl. 51 ergebene kleinere J -Wert

$$J_{\max} = \frac{(W-a) \cdot \mathbf{s}_d}{20} \quad \text{bzw.} \quad J_{\max} = \frac{B \cdot \mathbf{s}_d}{20} \quad (51)$$

analog dazu ist die Vorgehensweise für die \mathbf{d} - Δa -Kurve

$$\mathbf{d}_{\max} = \frac{(W-a)}{50} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{d}_{\max} = \frac{B}{50} \quad (52)$$

4. der J -Rissinitiierungswert muss das Dickenkriterium des J -Integral-Konzeptes erfüllen

$$B, a, (W-a) > \frac{\mathbf{e} \cdot J_{0,2}}{\mathbf{s}_d} \quad (53)$$

analog dazu muss der \mathbf{d} -Rissinitiierungswert das Dickenkriterium des COD-Konzeptes erfüllen

$$B, a, (W-a) > \mathbf{x} \cdot \mathbf{d}_{0,2} \quad (54)$$

Die Überprüfung des Anstieges der R-Kurve beim maximalen, experimentell ermittelten Rissverlängerungswert Δa_{exp} wurde nach Gl. 55 unter Verwendung der Regressionsfunktion nach Gl. 49 durchgeführt.

$$\mathbf{w} = \frac{W-a}{J} \cdot \left. \frac{dJ}{d(\Delta a)} \right|_{\Delta a_{\text{exp}}} \geq 10 \quad (55)$$

Eine maximale Gültigkeitsgrenze für die Rissverlängerung Δa_{\max} wurde nicht gewählt, da in der Berechnung des J_d -Wertes nach Gl. 47 bereits eine Risslängenkorrektur enthalten ist. Die Risslängenbeschränkung wird für die Bestimmung des Rissinitiierungswertes irrelevant, wenn diese Risslängenkorrektur angewandt wird und das Anstiegskriterium für eine geometrieunabhängige R-Kurve \mathbf{w} sehr viel größer eins ist [2,3,116].

Eine Geometrieabhängigkeit der Risswiderstandskurve ist gegeben, wenn die Abmaße der vom Riss beeinflussten Zone vor der Risspitze (plastische Zone) die Prüfkörperländer speziell in Ligamentrichtung erreicht [25]. Der Geometrieinfluss steigt mit der Zähigkeit des Materials an.

Der Radius der plastischen Zone r_{pl} kann über Gl. 56 und Gl. 57 nach dem Konzept von Dugdale für größere plastische Verformung vor der Risspitze bestimmt werden.

für ESZ:

$$r_{pl} = \frac{p}{8} \cdot \left(\frac{K_{Id}}{s_d} \right)^2 \quad (56)$$

für EDZ:

$$r_{pl} = \frac{p}{8} \cdot \left(\frac{K_{Id}}{s_d} \right)^2 \cdot (1 - 2 \cdot n)^2 \quad (57)$$

Die Rissabstumpfungsgerade ist nach ASTM 813-81 [116] über Gl. 58 definiert. Der Constraint-Faktor m ist vom Verfestigungsverhalten des Werkstoffes abhängig und wird im Allgemeinen für Metalle mit $m = 1$ angegeben. Der Wert m kann anhand der Ermittlung der experimentellen Rissabstumpfungsgerade und der Kenntnis der Fließspannung (Streckgrenze) bestimmt werden und liegt für Kunststoffe, wie Untersuchungen beweisen [45,117,118], häufig bei kleineren Werten.

$$J = 2 \cdot m \cdot s_d \cdot \Delta a \quad (58)$$

Der Prozess des Bluntings wird aus den bisherigen Normen ASTM 813-89 [70], ESIS P2-92 [71] und auch aus dem Testprotokoll ESIS TC4 [73] ausgeklammert, da die Da -Bestimmung bei kleinen Rissverlängerungen mit subjektiven Fehlern behaftet ist und die Prozesse der Rissinitiierung noch nicht vollständig geklärt sind.

Eine experimentelle Blunting-line kann durch die Angleichung einer Geraden an gemessene Punkte im Rissabstumpfungsbereich ermittelt werden. Die Rissabstumpfungsgerade wurde in dieser Arbeit über eine lineare Regression der erhaltenen Messpunkte im Rissabstumpfungsbereich mit dem Ursprung in $J = 0$ und $\Delta a = 0$ ermittelt. Als Kriterium des Endes des Rissabstumpfungsbereiches galt dabei die Anstiegsänderung der Risswiderstandskurve, wobei die Messpunkte Δa kleiner Δa_{min} mit einbezogen wurden. Aus dem Anstieg wurde mit Hilfe der Fließspannung s_d und der Gl. 58 der Constraint-Faktor m bestimmt (Tabelle A6).

Am Übergang von Rissabstumpfungsbereich zu Rissausbreitungskurve erfolgt die Rissinitiierung des stabilen Risses. Die Rissinitiierung kann nach ESIS P2-92 [71] durch die bruchmechanischen Werkstoffkennwerte „technische Rissinitiierung“ $J_{0,2}$ bzw. $d_{0,2}$ charakterisiert werden, die mittels der Regressionsfunktionen nach der Gl. 49 bzw. 50 bestimmt werden. Diese technischen Rissinitiierungswerte bei einer Rissverlängerung von $\Delta a = 0,2$ mm sind von den Metallen

übernommen und stellen für Kunststoffe nicht immer einen charakteristischen Kennwert der Rissinitiierung dar. Die tatsächliche Rissinitiierung liegt für die meisten Kunststoffe bei geringeren Rissverlängerungen. Damit besitzen für die Kunststoffe die Kennwerte der physikalischen Rissinitiierung J_{iphys} bzw. $\mathbf{d}_{\text{iphys}}$ eine größere praktische Bedeutung. Die physikalische Rissinitiierung erfolgt nach maximaler Rissabstumpfung der Riss Spitze, die dem Rissverlängerungswert, der gleich der Stretchzonenweite SZW ist, entspricht.

Der Tearing-Modul T_J bzw. T_δ (Reißmodul) nach [119,120] charakterisiert den Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung und beschreibt die Rissausbreitungskurve der R-Kurve. Er wird nach Gl. 59 unter Verwendung der Regressionsfunktionen nach Gl. 49 und 50 bestimmt.

$$T_J = \frac{dJ}{d(\Delta a)} \cdot \frac{E_d}{\mathbf{s}_d^2} \quad \text{bzw.} \quad T_a = \frac{d\mathbf{d}}{d(\Delta a)} \cdot \frac{E_d}{\mathbf{s}_d} \quad (59)$$

Das ESIS TC4-Protokoll erweist sich als geeignet für die Bestimmung von gültigen technischen Rissinitiierungswerten, es wird jedoch keine Energiedissipation als eine mögliche Zähigkeitsreserve berücksichtigt [114].

Für sehr zähe Kunststoffe mit einer großen Schädigungszone ist die Beurteilung des Zähigkeitsverhaltens bei stabiler Rissausbreitung mit dem JT_J -Konzept auf Grund der hohen Energiedissipation im Werkstoff zu empfehlen. Das JT_J -Konzept nach Will und Michel [69,120] sagt aus, dass die Rissausbreitung von dem Produkt $J \cdot T_J$ gesteuert wird, wenn eine Wurzelfunktion nach Gl. 60 als Werkstoffgesetz für den Verlauf der Risswiderstandskurve angenommen werden kann.

$$J(\Delta a) = \sqrt{C_4 + C_5 \cdot \Delta a} \quad \text{bzw.} \quad (60)$$

$$\mathbf{d}(\Delta a) = \sqrt{C_9 + C_{10} \cdot \Delta a} \quad (61)$$

Der JT_J -Wert ist ein skalarer Zähigkeitskennwert, der unabhängig von Δa ist und nach Gl. 62 unter Verwendung der Gl. 60 und 61 berechnet werden kann. Er ist somit ein werkstoffspezifischer Kennwert, der das Energiedissipationsvermögen des Werkstoffes charakterisiert und eine direkte Korrelation von Morphologie und Deformationsmechanismen im Werkstoff erlaubt. Auf Basis dieses Kennwertes des JT_J -Konzeptes ist ein direkter quantitativer Vergleich von J -R-Kurven in Bezug auf das Energiedissipationsvermögen der Werkstoffe möglich.

$$JT_J = \frac{1}{2} \cdot C_5 \cdot \frac{E_d}{\mathbf{s}_d^2} \quad (62)$$

Stabiles Risswachstum tritt nach dem JT_J -Konzept [119] dann auf, wenn die in der plastischen

Zone materialspezifisch dissipierte Energie den Überschuss an verfügbarer Energie, hervorgerufen durch den Risszuwachs, kompensiert.

Die Auswertung der d - Δa -Kurve zur Ermittlung von dT_{δ} erfolgt nach dem gleichen Prinzip und unterscheidet sich nur durch die unterschiedliche Berechnung des Reißmoduls Gl. 59.

Demnach kann dT_{δ} nach Gl. 63 unter Verwendung von Gl. 61 für die Regression der Messpunkte bestimmt werden und charakterisiert das Verformungsaufnahmevermögen des Werkstoffes bei stabiler Rissausbreitung.

$$dT_{\delta} = \frac{1}{2} \cdot C_{10} \cdot \frac{E_d}{s_d} \quad (63)$$

Zur Überprüfung der Gültigkeit der Risswiderstandskurve wird beim JT_I -Konzept ebenfalls eine Bestimmung des Anstiegskriteriums w_{exp} an der größten, experimentell ermittelten Rissverlängerung Δa_{exp} nach Gl. 55 unter Verwendung der Regressionsfunktion nach Gl. 60 vorgenommen, wobei das Kriterium $w_{\text{exp}} \gg 1$ erfüllt sein muss. Anhand einer J^2 - Δa -Darstellung (Bild 3.13) wird der Risslängenbereich bestimmt, in dem das Konzept gültig ist. Bei den in Bild 3.13 dargestellten Messpunkten des Werkstoffes PE-HD D360 traten keine Abweichungen von der J^2 - Δa -Funktion auf, d.h. die experimentell ermittelte maximale Rissverlängerung Δa_{exp} entspricht der maximal gültigen Rissverlängerung Δa_{max} .

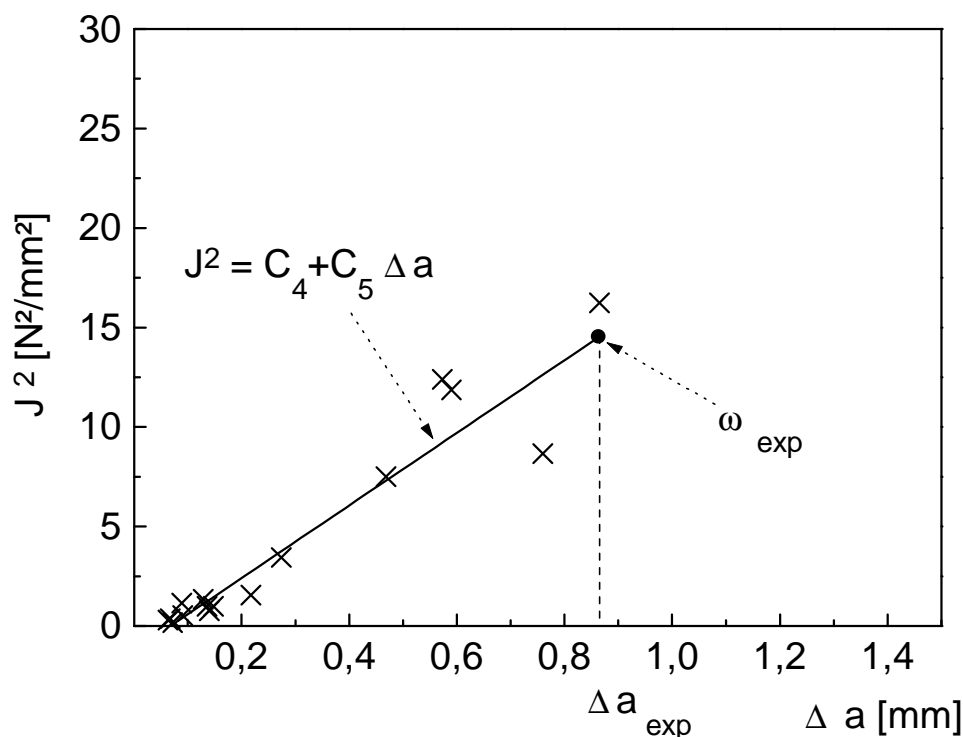


Bild 3.13: Experimentelle Bestimmung von w_{exp} für die Festlegung der maximalen Rissverlängerung Δa_{max} am Beispiel von PE-HD D360

Zusammenfassend sind in Tabelle 3.6 die bruchmechanischen Werkstoffkennwerte und die Gültigkeitskriterien zur Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens bei stabiler Rissausbreitung für den Belastungsparameter J_d am Beispiel des PE-HD D360 aufgeführt. Die selbe Tabelle kann auch für den Belastungsparameter Rissöffnungsverschiebung d_{dk} erstellt werden. Die ermittelten J_d - Δa -Kurven und d_{dk} - Δa -Kurven der untersuchten PE-HD-Werkstoffe sind im Anhang in Bild A21 bis A29 dargestellt. Die Kenngrößen der J -R-Kurven und d_{dk} -R-Kurven für alle PE-HD-Werkstoffe einschließlich der bruchmechanischen Werkstoffkenngrößen sind im Anhang in Tabelle A6 bis A8 aufgeführt.

Tabelle 3.6: Bruchmechanische Werkstoffkennwerte zur Charakterisierung des Zähigkeitsverhaltens bei stabiler Rissausbreitung am Beispiel des PE-HD D360

PE-HD-Werkstoff	s_d [N/mm ²]	E_d [N/mm ²]	J_{max} [N/mm]	Blunting-line m
D360	26	994	5,2	0,17
PE-HD-Werkstoff	Potenzfunktion $J = C_1 \cdot \Delta a^{C_2}$		$J_{0,2}$ [N/mm]	w nach Gl. 55
	C_1	C_2		
D360	4,5	0,7	1,4	ja 4,2
PE-HD-Werkstoff	Wurzelfunktion $J = (C_4 + C_5 \Delta a)^{1/2}$		JT_J [N/mm]	w_{exp} nach Gl. 55
	C_4	C_5		
D360	-1,2	18	7,4	13,1 3,4

3.2.5 Verwendung von Seitenkerben zur Ermittlung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte bei Polyethylen-Werkstoffen

Seitenkerben werden bei zähen Werkstoffen zur Gewährleistung einer ebenen Rissfront und zur Minimierung des ESZ im Prüfkörper, der sich in den Scherlippen und der Dickenreduzierung am Rande der Prüfkörper widerspiegelt, genutzt. Das ESIS TC4 Testprotokoll schlägt Seitenkerben vor, um eine gerade Rissfront des stabilen Risswachstums für eine einfachere Vermessung dieser zu erreichen, wenn die Unterschiede in der Risslänge eines planseitigen Prüfkörpers 30 % überschreiten. Die Seitenkerben sollten einen Flankenwinkel von $45^\circ \pm 5^\circ$ und einen Kerbradius von $0,25 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$ besitzen. Die totale Dickenreduzierung darf dabei nicht mehr als 20 % der

Prüfkörperdicke betragen [73]. Die Seitenkerben sollten nicht zu scharf sein um zu vermeiden, dass der Riss von außen und nicht von der Prüfkörpermitte initiiert wird.

Für die Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten bei instabiler Rissausbreitung wurden Seitenkerben, wie sie in Bild 3.14 dargestellt sind, für die 3PB-Prüfkörper verwendet. Es sind V-Kerben mit einem Kerbradius von 0,25 mm und einem Flankenwinkel von 45° , die mit einer Kerbeinrichtung (Hobelprinzip) der Fa. CEAST eingebracht wurden. Die Kerbtiefe betrug auf beiden Seiten der Prüfkörper 0,4 mm, somit ergab sich eine gesamte Dickenreduzierung von 20 % der Prüfkörperdicke. Für die Berechnung der bruchmechanischen Werkstoffkennwerte wurde die reduzierte Dicke B_n ausgemessen und für die Prüfkörperdicke B eingesetzt.

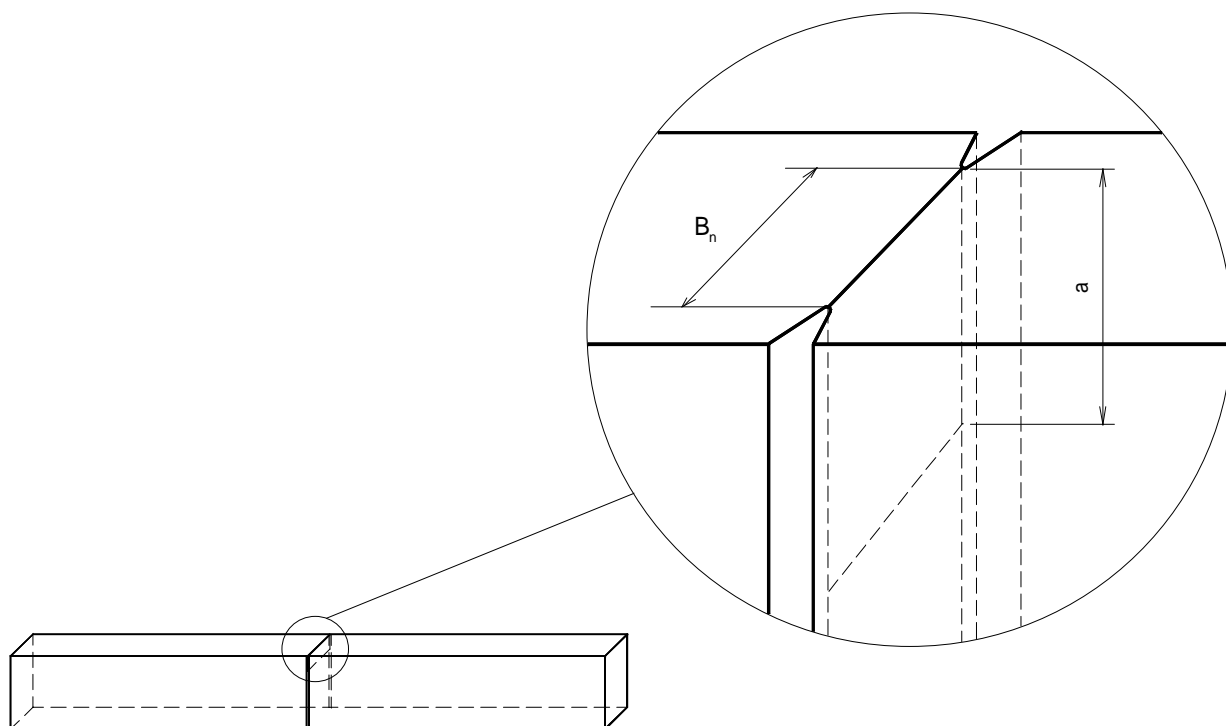


Bild 3.14: 3PB-Prüfkörper mit 20 % Seitenkerben und einem Metallklingkerb von $a = 2$ mm